

Titre: Efficacité des copolymères diblocs dans les mélanges de polymères immiscibles polystyrène/caoutchouc éthylène-propylène : morphologie, interface, propriétés mécaniques
Title:

Auteur: Stefania Polizu
Author:

Date: 1997

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Polizu, S. (1997). Efficacité des copolymères diblocs dans les mélanges de polymères immiscibles polystyrène/caoutchouc éthylène-propylène : morphologie, interface, propriétés mécaniques [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/6734/>
Citation:

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/6734/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche:
Advisors:

Programme: Non spécifié
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

**EFFICACITÉ DES COPOLYMÈRES DIBLOCS
DANS LES MÉLANGES DE POLYMÈRES IMMISCIBLES
POLYSTYRÈNE/CAOUTCHOUC ÉTHYLÈNE - PROPYLÈNE;
MORPHOLOGIE - INTERFACE - PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES**

**STEFANIA POLIZU
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL**

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCE APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)
OCTOBRE 1997**



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-33179-2

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

**EFFICACITÉ DES COPOLYMÈRES DIBLOCS
DANS LES MÉLANGES DE POLYMÈRES IMMISCIBLES
POLYSTYRÈNE/CAOUTCHOUC ÉTHYLÈNE - PROPYLÈNE;
MORPHOLOGIE - INTERFACE - PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES**

présenté par: POLIZU Stefania

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. PERRIER Michel, Ph.D., président

M. FAVIS Basil, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. VU-KHANH Toan, Ph.D., membre

“Les rêves, comme les ruisseaux,
La vie, comme un fleuve”.

à la mémoire de mon père

“Ne regarde ni en avant ni en arrière,
regarde en toi même, sans peur ni regret.
Nul ne descend en soi tant qu’il demeure
esclave du passé ou de l’avenir” (Cioran)

pour mes filles,
Sinziana et Cristiana

REMERCIEMENTS

J'aimerais adresser premièrement, ma sincère gratitude à Monsieur Basil Favis, mon directeur de recherche, pour son inspiration, l'encouragement, les conseils et l'insistance qu'il a manifesté pour maintenir bien définis les objectifs de ce projet. Son esprit scientifique et sa qualité humaine m'ont motivée et ont créé une collaboration agréable et stimulante pour moi, tout au long de ce travail.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Michel Perrier, professeur à l'École Polytechnique, qui m'a fait le grand honneur de présider le jury.

Je remercie également Monsieur Toan Vu-Khanh, professeur à l'Université de Sherbrooke, qui a accepté de faire partie du jury.

J'exprime ma reconnaissance à Patrick Cigana, associé de recherche qui m'a aidée considérablement tout au long de ce travail.

Une partie de ce travail a été effectuée à l'Université de Sherbrooke, en collaboration avec le Professeur Vu-Khanh. J'aimerais le remercier pour les fructueuses discussions et nombreux conseils. Je remercie spécialement Mamat Alhadji, Stephen Odje et Magela Tremblay qui ont fait partie de son équipe de recherche. Leurs collaboration et disponibilité sont dignes de mention.

Je ne peux pas oublier que j'ai commencé les premiers essais à coté d'une étudiante française, Valérie Benoit. Je la remercie pour son aide et sa gentillesse.

Je remercie l'associé de recherche Luc Parent et les techniciens, Jacques Beausoleil, R. Dallaire et Josée Laviolette pour leur soutien technique.

Je remercie sincèrement tous les membres du groupe de mélanges de polymères, Nathalie Chapleau, Jean Christophe Lepers, Hua Liang, Jianming Ling, qui m'ont aidée et conseillée. Je remercie Francisco Rodriguez pour son amitié et les nombreuses discussions.

Il y a d'autres remerciements qui sont tout à fait particuliers. Aucun mot ne pourrait les exprimer. Ils se trouvent dans la force qui a marqué ma tentation d'exister.

Résumé

Les effets des copolymères diblocs comme agents interfaciaux ont été analysés pour les mélanges de polymères immiscibles. Dans ce travail, nous avons choisi comme système d'étude le mélange de 80% polyester / 20% caoutchouc éthylène - propylène. Les trois copolymères étudiés sont des copolymères diblocs de polystyrène - polybutadiène hydrogéné S-EB et polyisoprène hydrogéné S-EP.

La capacité d'émulsification des copolymères diblocs a été évaluée par une étude morphologique. La courbe d'émulsification a été utilisée comme un outil pour quantifier l'effet de l'agent sur la taille et la dispersion des particules de la phase dispersée. Pour le système étudié, la capacité émulsifiante des copolymères est reliée à deux paramètres: le poids moléculaire et la composition chimique du copolymère. L'augmentation du poids moléculaire de l'agent interfacial diminue la concentration critique. Une diminution de 80% est obtenue sur la taille des particules à l'équilibre. La variation du poids moléculaire n'a pas entraîné une différence sensible entre les valeurs du diamètre moyen en volume, dont la valeur se situe entre 0.5 et 0.6 μ m. L'importance de la composition chimique du copolymère est démontrée par l'efficacité supérieure du copolymère S-EP. Sa structure chimique s'identifie avec la matrice et avec la phase dispersée. Par conséquent le copolymère s'installe sous une configuration étendue à l'interface en occupant une aire interfaciale qui augmente de 50%. La concentration critique est de 10%. La capacité d'émulsification des copolymères diblocs n'est pas limitée par le phénomène de formation des micelles. L'aire occupée par une molécule à l'interface est assez importante et augmente avec le poids moléculaire.

La présence de l'agent compatibilisant à l'interface modifie le comportement mécanique du mélange. L'amélioration de la résistance à l'impact est liée au poids moléculaire de l'agent dibloc. Les chaînes courtes des copolymères sont plus efficaces que les chaînes longues. On remarque une augmentation d'énergie d'impact de 100%

pour le mélange compatibilisé avec 30% du copolymère de bas poids moléculaire. La concentration critique (20%) se situe à une transition fragile-ductile et la valeur de l'énergie continue à augmenter. L'effet observé peut être attribué à l'état à l'interface du copolymère. Les trois copolymères diblocs modifient aussi le comportement en traction. Les plus efficaces sont les agents de haut poids moléculaire qui déterminent une augmentation de la déformation à la rupture. La présence du copolymère S-EP dans une concentration de 30% conduit à un comportement ductile par l'augmentation de la déformation. Cet effet est expliqué par la capacité d'orientation des chaînes lorsque la contrainte est appliquée dans la direction d'écoulement.

L'effet de la compatibilisation des mélanges par l'addition des copolymères diblocs est caractérisé par une relation morphologie-interface-propriétés mécaniques. L'addition des copolymères diblocs dans le mélange PS/EPR modifie la morphologie et produit une bonne adhésion interfaciale. La diminution des tailles des particules crée la prémisses de l'amélioration des propriétés mécaniques. Cette amélioration devient importante si la résistance de l'interface augmente par la présence du copolymère.

Abstract

The effect of diblock copolymers as interfacial agents were examined for immiscible polymer blends. The system chosen in this work is the blend containing 80% polystyrene and 20% ethylene propylene rubber (PS/EPR). Three diblock copolymers of poly(styrene hydrogenated butadiene) (S-EB) and (hydrogenated polyisoprene) (S-EP) have been studied.

The emulsifying capacity of diblock copolymers has been evaluated by morphological examination. The emulsification curve has been used as a tool for quantifying the effect of interfacial agent on size and dispersion of the minor phase particle. For the system compatibilised by diblock copolymers, the quantitative effect of two parameters of these copolymers on their capacity to emulsify a polymer blend was established: the molecular weight and the chemical structure. The increase of the molecular weight of the interfacial agent diminishes the critical concentration. It has a value of 10% and 15% for copolymers of high molecular weight and of 20% for the copolymers of low molecular weight. A 80% decrease, in the size of the particles at equilibrium is obtained.

The variation of the molecular weight did not exhibit a difference between the values of the volume average diameter, which ranges from 0.5 to 0.6 μ m. The effect of the chemical structure of the interfacial agent is visible by the efficiency of S-EP copolymer to 50%. Due to its molecular structure, the S-EP copolymer is chemically identical to the matrix and the dispersed phase. Its molecule probably adopts a more expanded configuration at the interface and therefore occupies more interfacial area with a critical concentration of 10%.

The formation of micelles does not limit the emulsification ability of diblock copolymers formation. The value of interfacial area is large and varies with the molecular weight.

The improvement of adhesion at the interface modifies the mechanical behaviour. The extent of improvement on impact strength was found to be largely dependent on the molecular weight of the diblock copolymers. The short-block copolymer is more efficient than the longer one.

The change in impact strength is up to 100% for the blend compatibilized by 30% low molecular weight copolymer.

The transition from fragile to ductile fracture is clearly at 20% copolymer. The observed effect is clearly the result of the saturation of the interface.

The tensile properties of the blends were also modified by the three diblock copolymers. The high molecular weight agents yielded the highest elongation. A ductile material was produced by the S-EP copolymer: the value of elongation is 10%.

The effect of compatibilisation of PS/EPR blends by addition of diblock copolymers is described by the morphology-interface-mechanical properties relationship. The diblock copolymers are responsible for a modified morphology and a better interfacial adhesion. This change can lead to systems with improved mechanical performance.

TABLE DE MATIÈRES

DÉDICACE	iv
REMERCIEMENTS	v
RÉSUMÉ	vi
ABSTRACT	viii
TABLE DES MATIÈRES	x
LISTE DES TABLEAUX	xiii
LISTE DES FIGURES	xiv
LISTE DES ANNEXES	xvi
LISTE DES SYMBOLES	xvii
 Introduction	 1
 CHAPITRE 1: REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	 3
1.1 Mélanges de polymères	3
1.2 Miscibilité et thermodynamique des mélanges de polymères	4
1.3 Phase dispersée - déformation et rupture	7
1.4 Morphologie et procédés de mise en forme : contrôle de différents paramètres	9
1.4.1 Rapport de viscosité	9
1.4.2 Contrainte de cisaillement	11
1.4.3 Élasticité	12
1.4.4 Composition du mélange	12
1.4.5 État de l'interface	13
1.5 Interface et compatibilisation	15
1.5.1 Activité interfaciale - compatibilisation	15
1.5.2 Effet émulsifiant du copolymère à l'interface	19

1.5.3 Efficacité du copolymère bloc	21
1.5.4 Courbe d'émulsification	23
1.5.5 Limites de la capacité d'émulsification - formation des micelles	28
1.6 Propriétés mécaniques	31
1.6.1 Caractéristiques mécaniques des polymères	31
1.6.2 Déformation par craquelures ("crazing")	33
1.6.3 Déformation par cisaillement ("shear yielding")	34
1.6.4 Résistance dans les mélanges de polymères - présence de la phase caoutchouteuse	35
1.6.5 Mécanique de rupture dans les polymères	37
1.7 Comportement des mélanges de polymères	
Relation morphologie - propriétés mécaniques	41
CHAPITRE 2: PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES	49
2.1 Introduction	49
2.2 Matériaux utilisés	49
2.3 Étude morphologique	51
2.3.1 Préparation des mélanges	51
2.3.2 Microscopie électronique à balayage	52
2.3.3 Analyse d'image	53
2.4 Étude des propriétés mécaniques	54
2.4.1 Préparation des échantillons	54
2.4.2 Mise en forme des échantillons	55
2.4.3 Résistance à l'impact	56
2.4.3.1 Test Charpy	56
2.4.3.2 Test Izod	56
2.4.4 Test de traction	57

CHAPITRE 3: RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	58
3.1 Introduction	58
3.2 Étude morphologique	58
3.2.1 Effet de l'agent interfacial sur la taille des particules	58
3.2.2 Aire interfaciale occupée par molécule d'agent interfacial	65
3.2.3 Effet de la composition de l'agent interfacial	69
3.2.4 Effet de la masse moléculaire de l'agent interfacial	70
3.2.5 Comparaison de l'efficacité des copolymères diblocs et triblocs	73
3.3 Propriétés mécaniques	81
3.3.1 Amélioration des propriétés mécaniques - Effet de l'action de l'agent interfacial du copolymère	81
3.3.2 Résistance à l'impact: le test Izod et le test Charpy	82
3.3.3 Influence de l'action du copolymère sur la résistance à l'impact; relation morphologique	93
3.3.4 Résistance de l'interface	98
3.3.5 Résistance à la traction	101
3.3.6 Propriétés mécaniques - présence des copolymères diblocs et triblocs dans les mélanges	108
CHAPITRE 4: CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS	112
RÉFÉRENCES	121
ANNEXES	129

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Propriétés de deux composantes: matrice et phase dispersée	50
Tableau 2.2 Propriétés des agents interfaciaux	51
Tableau 2.3 Conditions de mise en oeuvre du mélange par injection	55
Tableau 3.1 Aire interfaciale occupée par molécule d'agent interfacial	68
Tableau 3.2 Copolymère dibloc/tribloc: capacité d'émulsification	75
Tableau 3.3 Énergie de rupture - test IZOD non entaillé	83
Tableau 3.4 Énergie de rupture - test IZOD entaillé	84
Tableau 3.5 Valeurs de G_i , G_c et T_a pour différentes concentrations d'agent interfacial	87
Tableau 3.6 Allongement à la rupture - Traction	102
Tableau 3.7 Charge maximale - Traction	106
Tableau 3.8 Énergie au point de rupture - Traction	106
Tableau 3.9 Déformation - Traction	106
Tableau 3.10 Contrainte - Traction	110
Tableau II.1 Copolymère S-EB-1 - mélange PS/EPR (80/20); Valeurs enregistrées pendant le test et les valeurs du facteur de correction - test Charpy	132

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Énergie libre de mélange des polymères A et B en fonction de la fraction volumique (Paul, D.R., 1978-Polymer blends)	6
Figure 1. 2 Localisation idéale des copolymères blocs et greffés à l'interface de deux polymères A et B	16
Figure 1. 3 Courbe d'émulsification - forme générale	25
Figure 1.4 Formation de micelles dans un système eau-détergent	29
Figure 1. 5 Section transversale dans une micelle sphérique formée d'un copolymère dibloc AB (Noolandi et Houng, 1983)	30
Figure 1. 6 Courbe contrainte - déformation PS - comportement fragile; HIPS - comportement ductile	32
Figure 1. 7 Courbe contrainte - déformation PS - comportement fragile; PE - comportement ductile	33
Figure 1. 8 Séparation des chaînes de copolymère A-B à l'interface de deux homopolymère A et B (Creton et al., 1992)	42
Figure 1.9 Diagramme de quatre régimes de déformation qui caractérisent la fracture de l'interface de deux phases (PS et PVP) (Creton et al., 1992)	44
Figure 1. 10 Diagramme des zones de rupture (Creton et al., 1994)	45
Figure 1. 11 Diagramme de région de rupture (Xu et al, 1991)	48
Figure 3.1 Micrographies des mélanges 80%PS/20%EPR à diverses concentrations d'agent interfacial S-EB-1: (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%; (d) 15%	59
Figure 3.2 Micrographies des mélanges 80%PS/20%EPR à diverses concentrations d'agent interfacial S-EP-1: (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%; (d) 15%	61
Figure 3.3 Courbe d'émulsification S-EP-1	64

Figure 3.4 Courbe d'émulsification S-EB-1	66
Figure 3.5 Courbes d'émulsification pour copolymères diblocs	67
Figure 3.6 Effet de la concentration d'agent interfacial sur la polydispersité (d_v/d_n) pour les mélanges compatibilisés avec des copolymères diblocs ...	76
Figure 3.7 Conformation des copolymères diblocs et triblocs à l'interface	79
Figure 3.8 Courbes d'émulsification - copolymères triblocs: S-EB-S-2, S-EB-S-3	80
Figure 3.9 Énergie d'impact - test Izod (non entaillé) pour les mélanges PS/EPR 80/20 compatibilisés avec des copolymères diblocs	84
Figure 3.10 Énergie d'impact - test Izod (entaillé) pour des mélanges PS/EPR 80/20 compatibilisés avec des copolymères diblocs	85
Figure 3.11 Variation d'énergie de rupture en fonction de la surface de rupture - test Charpy (entaillé) détermination de G_c	88
Figure 3.12 Variation du rapport U/A en fonction de la surface de rupture - test Charpy (entaille) détermination de G_i , T_a	89
Figure 3.13 Énergie de rupture (G_c , G_i) - test Charpy (entaillé) pour des mélanges PS/EPR compatibilisés avec copolymères diblocs	91
Figure 3.14 Relation morphologie - énergie d'impact dans les mélanges de PS/EPR 80/20 compatibilisés avec copolymères diblocs	95
Figure 3.15 Relation morphologie - énergie de rupture (G_c , G_i) dans les mélanges PS/EPR 80/20 compatibilisés avec des copolymères diblocs	96
Figure 3.16 Déformation à la rupture - test de traction pour des mélanges PS/EPR 80/20 compatibilisés avec copolymères diblocs	103

Figure 3.17 Relation morphologie - énergie de rupture (G_c , G_i) dans les mélanges PS/EPR 80/20 compatibilisés avec des copolymères triblocs.....	104
Figure 3.18 Comportement en traction des mélanges de polymères PS/EPR 80/20.....	105

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE I Calcul de l'aire interfaciale occupée par molécule d'agent interfacial	129
ANNEXE II Calcul du facteur de correction Φ	131

LISTE DES SYMBOLES

A	surface de rupture
a	rayon de la goutte (m)
d	indice indiquant la phase dispersée
d_v	diamètre moyen en nombre
d_n	diamètre moyen en volume
B	l'épaisseur de l'échantillon
C_{crit}	concentration critique des micelles
D	largeur de l'échantillon
EPR	caoutchouc éthylène-propylène
G_c	résistance de l'interface
G_c	énergie critique de rupture
G_i	énergie pour l'initiation de la fissure
G_r	énergie de rupture
K	paramètre relié à l'enchevêtrement
L	grand axe d'une gouttelette (m)
M_n	masse moléculaire en nombre
N_{PS}	degré de polymérisation du polystyrène
Ne	degré de polymérisation l'enchevêtrement
N_{PVP}	degré de polymérisation du poly(2-vinylpyridine)
p	rapport de viscosité
HPB	polybutadiène hydrogéné
M_w	masse moléculaire moyenne en poids
m	indice indiquant la matrice
PP	polypropylène
PC	polycarbonate
PS	polystyrène

PMMA	polyméthylmétacrylate
PB	polybutadiène
PE	polyéthylène
P	pression
PEHD	polyéthylène haute densité
PPO	poly(oxyde de phénylène)
P(S-b-Bd)	copolymère dibloc de styrène - butadiène
P(S-b-BdH)	copolymère dibloc de styrène - butadiène hydrogéné
PVP	poly(pyridine de vinyl)
R	constante universelle des gaz
R_g	le rayon de giration
S-EB	styrène éthylène butylène
S-EP	styrène éthylène propylène
S-EB-S	styrène éthylène butylène styrène
SBuS	copolymère tribloc de styrène - butadiène - styrène
SEBS	copolymère tribloc de styrène - éthylène - butylène - styrène
T	température
T_a	facteur d'arrachement
T_g	température de transition vitreuse
U	énergie d'impact
V	volume molaire
We	nombre de Weber
W_A	fraction massique du bloc A
W_a	travail d'adhésion
W_{cj}	travail de cohésion
Z_C	degré de polymérisation du copolymère
Z_{Ci}	degré de polymérisation du bloc i du copolymère
Z_{Hi}	degré de polymérisation de l'homopolymère i

α	rapport de degrés de polymérisation (copolymère/homopolymère)
α_A	paramètre d'étirement des chaînes
γ	tension interfaciale
γ_o	tension interfaciale (composante due aux système)
γ_i	composante due au copolymère
$\dot{\gamma}$	taux de cisaillement
δ_i	paramètre de solubilité
ΔG_m	énergie libre de mélange
ΔH_m	enthalpie de mélange
ΔS_m	entropie de mélange
ε	déformation à la rupture
ϕ	fraction volumique
μ	rapport de Poisson
η	viscosité (Pa.s)
γ	vitesse de cisaillement (s ⁻¹)
ν	tension interfaciale (J/m ²)
η_m	viscosité de la matrice
σ	tension interfaciale (équation de Taylor)
Σ	densité surfacique des chaînes
Φ	facteur de correction
Φ_i	fraction volumique du composant i
Φ_C	concentration du copolymère dans l'interphase
Φ_H	concentration de l'homopolymère dans l'interphase
σ	contrainte de rupture
χ_{SB}	paramètre d'interaction entre le solvant et le bloc B
χ_{SA}	paramètre d'interaction entre le solvant et le bloc A
χ_{ij}	paramètre d'interaction Flory-Huggins

Introduction

Le domaine des mélanges de polymères a toujours suscité beaucoup d'intérêt. Cette voie permet, dans des conditions économiques avantageuses, la fabrication de nouveaux matériaux à haute performance et présentant des propriétés spécifiques. La plupart des mélanges de polymères utilisés commercialement sont immiscibles. En général, ils se présentent sous forme de systèmes binaires caractérisés par la présence d'une phase mineure dispersée dans une matrice. La faible adhésion entre les deux phases conduit à de mauvaises propriétés mécaniques. En vue d'améliorer ces propriétés, le système binaire est renforcé par une troisième composante permettant l'obtention des matériaux résistants.

L'efficacité des copolymères blocs comme agents interfaciaux dans les mélanges de polymères immiscibles est due à leur structure. La présence des séquences partiellement ou totalement miscibles avec les phases du système rend possible la compatibilisation du mélange.

L'action d'un agent interfacial efficace pour améliorer l'interface devrait s'accomplir par la réduction de la tension interfaciale entre les deux phases, la prévention de la formation des micelles et l'amélioration de l'adhésion interfaciale. La réussite de cette action conduit à l'obtention des mélanges homogènes avec des propriétés mécaniques performantes.

L'objectif de ce travail est d'examiner l'amélioration apportée par l'addition d'un copolymère dibloc au mélange de polymères polystyrène/caoutchouc éthylène propylène (PS/EPR), dans une composition de mélange de 80/20. Notre intérêt porte sur l'étude de

l'évolution de la morphologie du mélange et des propriétés mécaniques. Pour une telle analyse, nous avons étudié l'influence de deux paramètres: le poids moléculaire et la structure chimique.

La capacité d'émulsification sera évaluée en fonction de deux paramètres: le poids moléculaire et la structure chimique. La courbe d'émulsification sera utilisée comme un outil pour quantifier l'effet de l'agent interfacial sur la taille et sur la dispersion des particules de la phase mineure. Cette courbe représente la variation de la taille des particules, exprimée par le diamètre moyen en nombre (d_n) et le diamètre moyen en volume (d_v), avec la concentration de l'agent interfacial. L'allure de la courbe est caractérisée par une chute rapide de la taille pour des concentrations faibles, suivie d'un plateau qui s'établit à la concentration critique. À cette valeur, l'interface est saturée en agent interfacial. Les informations obtenues sur le diamètre et sur la concentration critique sont utilisées pour caractériser et comparer l'activité des différents agents.

L'effet des copolymères dans l'amélioration des propriétés mécaniques est analysé par le test à l'impact et le comportement en traction. À l'aide de cette analyse nous avons particulièrement étudié la résistance à la rupture et la déformation à la rupture. Les résultats que nous en avons déduits démontrent clairement l'influence de la morphologie et de l'interface. Une relation morphologie-interface-propriétés mécaniques est établie pour des copolymères diblocs comme agents interfaciaux.

La première partie de ce travail présente une revue de la littérature concernant les mélanges de polymères sous différents aspects: thermodynamique, morphologique et mécanique. Les procédures expérimentales sont détaillées dans la deuxième partie. La troisième partie est consacrée à la présentation des résultats obtenus et les discussions. Les conclusions et les recommandations sont présentées dans la dernière partie.

CHAPITRE 1

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Mélanges de polymères

L'objectif des mélanges de polymères est basé sur l'utilisation des propriétés des polymères génériques qui permet l'obtention des matériaux avec de nouvelles caractéristiques. La facilité de mise en oeuvre offre un avantage économique en comparaison avec la synthèse de nouveaux matériaux qui nécessite de nouvelles procédures. Un mélange de polymères est un mélange physique de plusieurs polymères (homopolymères ou copolymères). Dans le système constitué par des composantes qui sont miscibles du point de vue thermodynamique, les polymères ont la capacité de se mélanger au niveau moléculaire et de constituer une seule phase.

En réalité, la miscibilité de deux polymères est une propriété très difficile à réaliser. Les polymères qui forment le mélange ne sont pas sélectionnés en se basant sur ce critère mais, plutôt, en fonction de certaines caractéristiques qui peuvent répondre aux différentes exigences. Dans ces conditions, les mélanges ainsi constitués sont des systèmes multiphases immiscibles.

Les mélanges miscibles sont homogènes ou hétérogènes. On utilise le terme de mélange homogène pour identifier les mélanges constitués des composantes avec des structures moléculaires similaires mais avec des masses molaires différentes. Les mélanges dont les composantes ont des structures différentes sont des mélanges hétérogènes. La technique des mélanges de polymères présente l'avantage d'offrir une grande diversité de propriétés.

1.2 Miscibilité et thermodynamique des mélanges de polymères

La plupart des propriétés des mélanges sont une conséquence directe de la morphologie du mélange, de l'adhésion entre les phases et de la dispersion moléculaire. (Paul, 1978; Krause, 1978). Ces facteurs sont contrôlés par la thermodynamique des mélanges de polymères qui, en général, se présentent comme des systèmes multiphasés. La miscibilité polymère/polymère, sous l'aspect thermodynamique, est déterminée par l'équilibre entre l'enthalpie et l'entropie du système.

L'entropie du mélange diminue avec l'augmentation du poids moléculaire. Pour deux macromolécules, elle prend des valeurs très petites. L'enthalpie d'un mélange de polymères est, généralement, positive et supérieure à l'entropie. Les valeurs faibles des deux fonctions thermodynamiques conduisent à une faible miscibilité.

Thermodynamiquement, un mélange est caractérisé par l'énergie libre du mélange G_m :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1.1)$$

où ΔH_m est l'enthalpie de mélange, ΔS_m est l'entropie de mélange et T est la température du mélange.

Il y a deux conditions qui assurent la miscibilité d'un mélange:

- i) La première est reliée à la valeur de l'énergie libre: pour qu'un mélange soit obtenu de façon instantanée et irréversible, l'énergie libre de mélange doit être négative:

$$(\Delta G_m < 0) \quad (1.2)$$

Cette condition est difficile à réaliser dans le cas de deux polymères immiscibles. Comme l'interaction chimique entre les deux composantes n'est pas favorable ($\Delta H_m > 0$), la miscibilité est rendue possible si l'entropie de mélange est suffisamment élevée. Dans le cas des chaînes, l'entropie décroît avec leur longueur et par conséquent, elle est assez faible. C'est la valeur d'enthalpie qui détermine la valeur positive de l'énergie libre de mélange et donc de l'immiscibilité. La relation (1.1) exprime cette condition. Comme le gain d'entropie est très faible, c'est toujours le terme ΔH_m qui domine dans l'expression de l'énergie libre, d'où la difficulté d'obtenir de la miscibilité.

ii) D'autre part, l'énergie libre de mélange augmente avec le poids moléculaire. Sur la courbe présentée dans la figure 1.1, qui représente la variation de l'énergie libre du mélange en fonction de la fraction volumique, il y a des points d'inflexion qui imposent la deuxième condition de la miscibilité: la dérivée seconde de l'énergie libre de mélange par rapport à la fraction molaire doit être positive:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi_i^2} \right)_{TP} > 0 \quad (1.3)$$

où Φ_i est la fraction volumique du composant i du mélange, P est la pression et T est la température. Les termes de l'équation (1.1) sont estimés par l'équation de Flory-Huggins développée pour des solutions de macromolécules.

$$\Delta G_m = RTV \left[\frac{\Phi_A \ln \Phi_A}{V_A} + (1 - \Phi_A) \frac{\ln(1 - \Phi_A)}{V_B} + \chi_{AB} \Phi_A \Phi_B \right] \quad (1.4)$$

où Φ est la fraction volumique, V est le volume molaire, R est la constante universelle des gaz parfaits et les indices A et B représentent les deux polymères qui composent le mélange. χ_{AB} est le paramètre d'interaction Flory-Huggins, qui est relié à l'interaction entre les deux composants. Plus l'interaction est défavorable, plus la valeur du paramètre

χ_{AB} augmente. Par conséquent, la valeur de l'énergie libre augmente en réduisant la possibilité de miscibilité. Sa valeur peut être exprimée par l'équation: (Paul et Newman 1978):

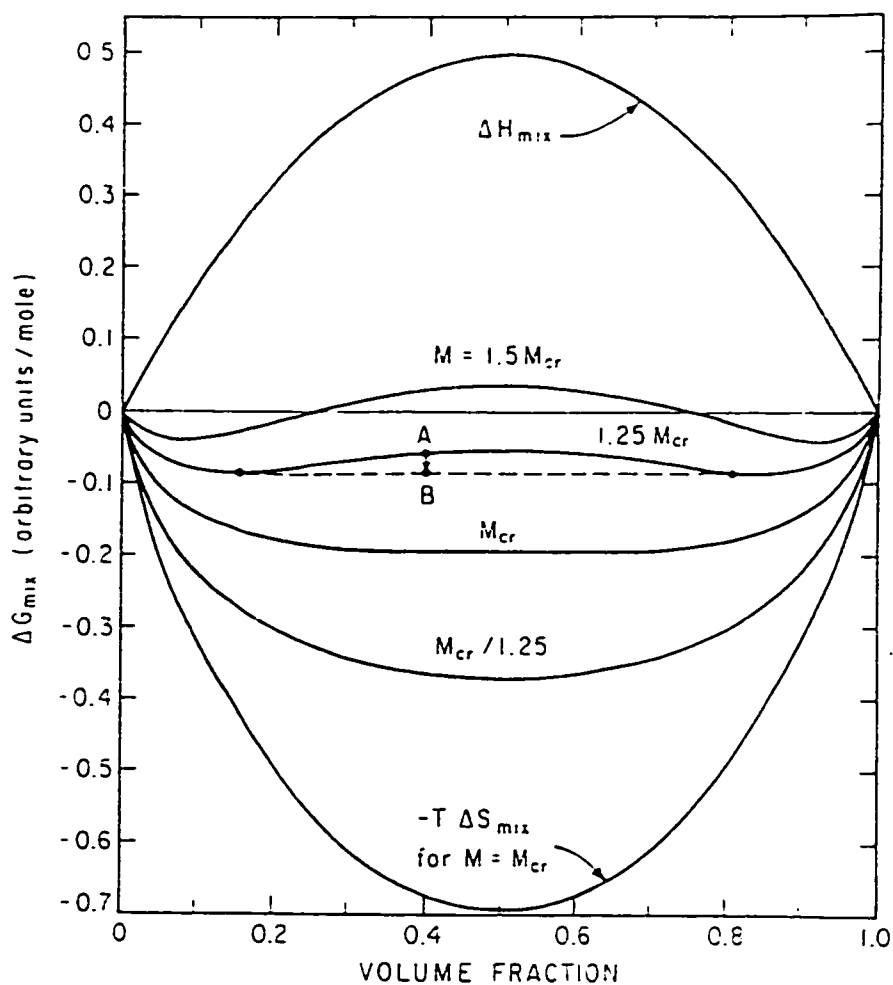


Figure 1.1 Énergie libre de mélange des polymères A et B en fonction de la fraction volumique (Paul, D.R., 1978, Polymer blends)

$$\chi_{AB} = \frac{V_r}{RT} (\delta_A - \delta_B) \quad (1.5)$$

où V_r est un volume de référence qui correspond au volume molaire de la plus petite molécule, et δ_A et δ_B sont les paramètres de solubilité de chaque composante du mélange. La valeur positive du χ_{AB} , dans ce cas, ne décrit que les forces dispersives.

1.3 Phase dispersée - déformation et rupture

Comme nous l'avons déjà vu dans la section 1.2, l'équation (1.4) prédit l'immiscibilité des mélanges de polymères d'un point de vue thermodynamique. Pendant le processus, de mise en oeuvre le mélange se comporte, comme un système multiphase avec une phase mineure dispersée. Cette dernière peut présenter différentes formes et dimensions en fonction des différents paramètres. Avant d'étudier l'influence de ces paramètres, il est nécessaire de connaître le mécanisme de déformation et de rupture d'une particule.

En 1932, Taylor a proposé un modèle pour une gouttelette de fluide newtonien dispersée dans une matrice newtonienne soumise à des champs de cisaillement ou élongationnel uniformes. Les particules dispersées s'allongent parallèlement à l'axe d'écoulement et se brisent en petites particules alignées. Après le cisaillement, la particule atteint une forme d'équilibre dont la dimension peut être calculée à l'aide de l'équation développée par Taylor:

$$a = \frac{2\nu(\eta_d + \eta_m)}{\dot{\gamma} \eta_m \left(\frac{19}{4} \eta_d + 4\eta_m \right)} \quad (1.6)$$

où a est le rayon de la goutte, ν est la tension interfaciale, $\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement et η_m et η_d sont respectivement les viscosités de la matrice et de la phase dispersée.

La déformation d'une goutte (D) est définie en fonction des deux axes de l'ellipse: le grand axe L et le petit axe B :

$$D = \frac{L - B}{L + B} \quad (1.7)$$

La forme de la goutte dépend de deux paramètres: le rapport de viscosité entre les deux phases (p) et le nombre Weber (We), où p est défini par:

$$p = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (1.8)$$

le nombre de Weber exprime la résistance à la déformation due à la tension interfaciale (a/ν) et aux forces visqueuses qui provoquent la déformation ($\eta_m/\dot{\gamma}$). Il est défini par la relation (1.8):

$$We = \frac{\eta_m \dot{\gamma}}{\nu a} \quad (1.9)$$

En 1934, Taylor a proposé un paramètre adimensionnel (E) qui est relié à la déformation d'une particule newtonienne:

$$E = We \frac{19p + 16}{16p + 16} \quad (1.10)$$

où p est le rapport de viscosité. C'est la valeur du p qui différencie les deux champs d'écoulement et donc détermine les conditions de la désintégration d'une particule newtonienne.

En 1972, Tavgac prédit les limites $0.0033 \leq p \leq 3.7$ qui sont satisfaites pour un écoulement élongationnel. Même si l'équation de Taylor est limitée aux fluides newtoniens, elle met en évidence l'influence qu'exercent les différents paramètres sur la morphologie du mélange.

La valeur critique de la déformation d'une goutte a été étudiée par Grace (1982), qui a étudié une plage de rapports de viscosité dans les écoulements en cisaillement et en élongation.

1.4 Morphologie et procédés de mise en forme: contrôle de différents paramètres

L'obtention des mélanges de polymères est assurée par un processus durant lequel la forme, la taille et le comportement de la phase dispersée sont contrôlés par différents paramètres. Des informations concernant l'importance de chacun et les conditions sous lesquelles ils agissent offrent la possibilité de contrôler la morphologie du mélange, ce qui a un effet direct sur les propriétés finales. Il est donc nécessaire de les présenter. L'objectif de ce travail ne se concentre pas sur l'étude de ces paramètres, mais comme plusieurs aspects du travail sont reliés à ces paramètres, un résumé de leurs influences s'avère inévitable.

1.4.1 Rapport de viscosité

Le comportement d'un mélange à deux phases est déterminé par la coexistence de ces phases: la matrice et la phase dispersée, caractérisées par leur viscosité (μ_m et μ_d). La valeur de leur rapport ($p = \mu_d / \mu_m$) influence directement la morphologie: pour une valeur

plus grande que l'unité ($p > 1$), la morphologie est grossière tandis qu'une morphologie fine est obtenue pour des valeurs proches de l'unité ($p \approx 1$). L'écoulement élongationnel est plus efficace que le cisaillement pur pour produire la dispersion de la phase dispersée. En cisaillement pur, il est impossible de briser une gouttelette quand $p > 3.7$.

Le comportement d'une goutte newtonienne dans une matrice newtonienne pendant l'écoulement en cisaillement simple a été étudié par Karam et Bellinger (1968) et Tagvac (1972). Ils ont trouvé une variation sous forme d'un "U" entre la taille des particules et le rapport de viscosité. Cette relation permet une déformation de la particule, à faible rapport de viscosité, mais la rupture n'est pas possible.

En 1976 Avgeropoulous a établi une relation qualitative entre la taille des particules et le rapport de viscosité des composants. Il a étudié le mélange d'éthylène-propylène-diène/polybutadiène (EPDM/PB) à l'aide d'un microscope électronique à transmission. La taille des particules augmente avec l'augmentation du rapport de viscosité des deux composants.

En 1984, Karger-Kocsis trouve une relation linéaire entre le rapport de viscosité des deux composants et le diamètre moyen en nombre (d_n) de la phase dispersée, pour le mélange EPDM/PP.

Pour le système PA/caoutchouc mélangé à l'aide d'une extrudeuse bi-vis, Wu a montré, en 1987, que la dispersion de la phase dispersée est possible même pour des valeurs plus grandes que 4. Cependant, à cause de la complexité du champ d'écoulement, il y a aussi d'autres facteurs qui influencent la dispersion des particules et il est difficile de n'attribuer cette dispersion qu'à cette valeur. Il a précisé que les particules dispersées deviennent plus grandes quand le rapport de viscosité est plus grande que l'unité.

En 1987, Favis et Chalifoux ont étudié le système polycarbonate et polypropylène (PC/PP) dans un mélangeur interne où le rapport de viscosité est calculée par le rapport des couples des composantes. Ils ont montré qu'une diminution importante de la taille des particules ($0.25\mu\text{m}$) est possible pour un rapport de couples plus petit que 1, même si une déformation et une désintégration de la particule est possible pour des valeurs situées autour de 13.

Pour le même système (PC/PP), Favis et Therrien ont trouvé une relation entre la taille des particules et le rapport de viscosité dans les conditions d'une extrudeuse bi-vis. Cette relation montre l'avantage de l'extrudeuse bi-vis pour réaliser une grande déformation et une meilleure dispersion des particules par rapport à un mélangeur interne. Ceci est bien relié aux conditions du champ élongationnel prévues par Taylor(1932, 1934) pour les fluides newtoniens.

1.4.2 Contrainte de cisaillement

L'effet de la contrainte de cisaillement est directement relié aux conditions du procédé qui assurent la dispersion des particules de la phase dispersée dans la matrice. Le rapport entre les forces appliquées pour déformer et disperser les particules et la tension interfaciale qui tente de maintenir les particules dans leurs formes sphériques, est formulé par la relation de Taylor (1932, 1934). À cette relation de dépendance directe s'ajoute l'influence exercée par le système (Wu, 1987) et par les conditions de mise en forme (Favis et Chalifoux, 1987) dans le cas d'un mélangeur interne et dans le cas d'une extrudeuse bi-vis (Favis et Therrien, 1991).

1.4.3 Élasticité

L'effet de l'élasticité des composants sur la morphologie du mélange se retrouve dans le comportement viscoélastique des polymères. En 1972, Van Oene a étudié le système polystyrène et polyméthyl méthacrylate (PS/PMMA) en écoulement capillaire. Il a trouvé deux modes de dispersion de la phase mineure en fonction de l'élasticité qui la caractérise: sous forme de gouttelettes dans le cas où l'élasticité de la phase mineure est supérieure ou égale celle de la matrice, et sous forme lamellaire dans l'autre cas. Il a conclu aussi qu'il est très difficile de déformer un matériau présentant une grande élasticité.

1.4.4 Composition du mélange

Il est très difficile d'établir une relation directe entre la morphologie et la composition du mélange. Cette difficulté est reliée aux caractéristiques des composantes (donc la spécificité de chacune) et à leur présence quantitative (la fraction volumique de chacune).

En 1986, Jordhamo et al. ont étudié le mélange polybutadiène et polystyrène et ont expliqué le comportement de la phase dispersée par l'existence de la région de co-continuité des phases, exprimée par la relation suivante:

$$\frac{\eta_m \Phi_d}{\eta_d \Phi_m} \cong 1 \quad (1.11)$$

où η_m et η_d sont les viscosité de la matrice et de la phase dispersée, et Φ_m et Φ_d sont leur fractions volumiques.

En 1988, Favis et Chalifoux n'observent pas la validité de cette relation pour le système polycarbonate/polypropylène (PC/PP). Ils ont rapporté que la diminution de la taille des particules est influencée par la composition du mélange. Il y a une région intermédiaire où se produit l'inversion de phase.

Pour une phase dispersée dont la composition est considérable dans un mélange, Tokita (1977) a développé une expression qui relie la taille des particules aux plusieurs paramètres:

$$d \equiv \frac{24P_r \nu}{\pi \sigma_{12}} \left(\Phi + \frac{24P_r E_D}{\pi \sigma_{12}} \Phi^2 \right) \quad (1.12)$$

où P_r est la probabilité qu'une collision entre deux particules produise, ν est la tension interfaciale, Φ est la fraction volumique de la phase dispersée, E_D est l'énergie massique de désintégration et σ_{12} est la contrainte de cisaillement.

En 1990, Favis et Willis ont proposé une relation de dépendance quadratique entre la taille des particules et la composition ($\Phi + \Phi^2$), ce qui est en accord avec la théorie de Tokita.

1.4.5 État de l'interface

L'importance de l'interface sur la morphologie du mélange est générée par la nature des composantes et par la relation qui s'établit entre eux, une fois qu'ils sont mélangés. Il y a donc un ensemble de facteurs et de circonstances interreliés qui gère cette relation. Cette complexité constitue la problématique qui a suggéré l'objectif de ce travail, d'où la

nécessité d'établir l'importance de l'interface comme l'un des facteurs qui permettent de contrôler la morphologie d'un mélange.

L'interface est une région d'épaisseur finie (généralement inférieure à $0.1\mu\text{m}$) dans laquelle la composition et l'énergie varie de façon continue, d'une phase à l'autre. Thermodynamiquement, elle est caractérisée par la tension interfaciale qui est définie comme le travail nécessaire pour créer une aire interfaciale unitaire:

$$\nu = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n} \quad (1.13)$$

où ν est la tension interfaciale, G est l'énergie libre de Gibbs du système, A est l'aire interfaciale, T est la température, P est la pression et n est le nombre total de moles de la matière dans le système.

La tension interfaciale peut être définie en terme de travail d'adhésion et de travail de cohésion. Pour un système de deux phases α , β la tension interfaciale augmente au fur et à mesure que l'attraction interfaciale augmente (W_u).

$$\gamma_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha} + \gamma_{\beta} - W_a \quad (1.14)$$

où $\gamma_{\alpha\beta} = \nu$, γ_{α} est la tension de surface de la phase α , γ_{β} est la tension de surface de la phase β et W_a est le travail d'adhésion.

Le travail d'adhésion est le travail requis pour séparer de façon réversible l'interface entre les deux phases α et β à partir de l'équilibre jusqu'à l'infini:

$$W_a = \gamma_{\alpha} + \gamma_{\beta} - \gamma_{\alpha\beta} \quad (1.15)$$

Pour le cas de deux phases identiques, le travail réversible est le travail de cohésion: W_{cj} :

$$W_{cj} = 2\gamma_j \quad (1.16)$$

La valeur de la tension interfaciale et l'adhésion entre les deux phases sont deux paramètres importants qui caractérisent l'état de l'interface (Utracki, 1990). En général, comme les polymères sont immiscibles, les systèmes à deux phases sont caractérisés par l'existence d'une tension interfaciale élevée et d'une faible adhésion. La valeur de la tension interfaciale influence la taille et la dispersion des particules. Plus la tension interfaciale est grande, plus la possibilité d'une bonne dispersion est réduite. Une adhésion faible entre les deux phases mène à un comportement fragile du mélange. Les travaux concentrés sur les deux aspects liés à l'état à l'interface seront traités dans les sections suivantes.

1.5 Interface et compatibilisation

1.5.1 Activité interfaciale - compatibilisation

Le rôle joué par l'interface dans la stabilisation des deux phases du système est déterminé par l'effet de la tension interfaciale sur la taille des particules. Une diminution de la tension interfaciale assure la diminution de la taille des particules. En termes thermodynamiques, on utilise le terme de compatibilité pour exprimer la miscibilité d'un système. Dans la pratique, on utilise le terme de "compatibilisation" pour identifier la technique par laquelle on rend les systèmes homogènes et le terme de "compatibilisant" pour identifier le troisième composant qui a la capacité de contribuer à l'obtention d'un tel système.

Il y a deux façons de modifier l'état à l'interface d'un système biphasé: l'ajout d'un troisième composant ou la génération de cet composant par un procédé réactif "in situ". Ce composant peut être un copolymère bloc ou greffé dont les segments s'apparentent à chacun des composants du système (matrice et phase dispersée). Une fois situé à l'interface, ce composant agit d'une manière spécifique et modifie la tension interfaciale. La spécificité de chaque composant est reliée à plusieurs paramètres.

En 1972, Leibler a étudié la tension interfaciale dans un système à trois composants: deux homopolymères A et B, et la troisième, est un copolymère. L'effet principal est dû au fait que les chaînes de copolymère sont présentes dans les deux phases (figure 1.2).

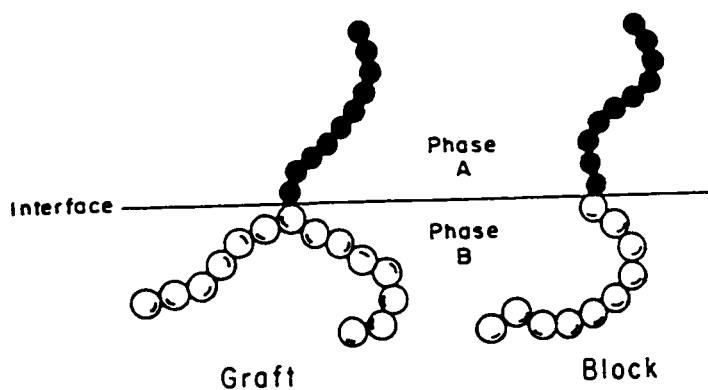


Figure 1. 2 Localisation idéale des copolymères blocs et greffés à l'interface de deux polymères A et B.

Avec l'augmentation de la concentration du copolymère (Φ), la différence entre la fraction volumique de monomère A dans l'homopolymère A et la fraction volumique B dans l'homopolymère B diminue. Leibler définit la tension interfaciale à l'aide de deux contributions:

$$\gamma = \gamma_0 - \gamma_1 \quad (1.17)$$

où γ est la tension interfaciale, γ_0 est la composante due au système et γ_1 est la composante due au copolymère:

$$\gamma_0(\Phi) = \gamma_0(0) \left\{ 1 - \Phi \left[1 + \frac{\chi^2 N^2}{8} + \frac{3\chi N}{2} (\chi N - 2) \right] \right\} \quad (1.18)$$

$$\gamma_1(\Phi) \equiv \frac{3}{\gamma_0(\Phi)} \Phi$$

où Φ est la concentration du copolymère, χ est le facteur d'interaction, et N est le degré de polymérisation. Pour les systèmes quasi compatibles, ($2 < \chi N < 4$), l'activité du copolymère à l'interface est expliquée par deux mécanismes: les homopolymères A et B sont bien mélangés avec les chaînes du copolymère qui sont présentes dans les deux phases et, le deuxième, par lequel le copolymère a une certaine tendance à se localiser à l'interface. Quand l'activité du copolymère est dominée par le premier mécanisme, on obtient des mélanges quasi compatibles alors que la domination du deuxième mécanisme contribue à la création de systèmes de grande incompatibilité.

En 1990, Noolandi et Vilgis ont étudié de façon détaillée le comportement d'un copolymère dibloc (XY) à l'interface de deux phases A et B. Ils ont généralisé la théorie sur les propriétés interfaciales des mélanges immiscibles en présence d'un copolymère dibloc. Le poids moléculaire et la composition du copolymère ont été variés. Les résultats ont démontré la réduction de la tension interfaciale en fonction du poids moléculaire du bloc. L'effet de localisation du copolymère à l'interface devient plus important quand l'interaction bloc-homopolymère augmente. Ceci démontre le rôle joué par l'interaction bloc-homopolymère en promouvant l'activité à l'interface. Il y a une relation exponentielle entre la réduction de la tension interfaciale et la longueur des blocs:

$$d\gamma \equiv \exp\left(\frac{1}{2}Z_c\chi_{AB}\Phi_H\right) \quad (1.19)$$

où γ est la tension interfaciale, Z_c est le degré de polymérisation d'un copolymère universel, χ_{AB} est le paramètre d'interaction et Φ_H est la fraction volumique de l'homopolymère.

La diminution de la tension interfaciale est aussi reliée à l'architecture des molécules de copolymère. Il est important de présenter les différentes architectures des copolymères.

Les copolymères blocs sont des copolymères dont la composition est caractérisé par la présence de deux ou plusieurs blocs différents. La longueur des chaînes pour chaque segment peut varier. Selon le nombre de blocs présents ils peuvent être diblocs, triblocs ou multiblocs. Les plus connus pour leur activité interfaciale sont les copolymères diblocs (A-B) et triblocs (A - B - A). Les copolymères diblocs sont "purs", ayant la forme A - B, ou "tapered", s'ils sont caractérisés par la présence dans leurs molécules d'un segment central dont la composition varie graduellement (A - (A - B)_{random} - B).

Les copolymères greffés sont des copolymères formés par le greffage d'une ou plusieurs chaînes de polymère sur une chaîne de polymère par l'intermédiaire d'un groupe réactif. La forme A - g - B d'un copolymère est obtenue par le greffage de la chaîne B sur la chaîne principale A lors d'un processus réactif. Ils sont utilisés surtout dans les processus réactifs "in situ".

Il y a d'autres formes de copolymères qui sont moins répandues dans la technique de compatibilisation: les copolymères "peigne", "étoile", etc.

1.5.2 Effet émulsifiant du copolymère à l'interface

La compatibilisation d'un mélange de polymères immiscibles à l'aide d'un copolymère bloc est une conséquence de la propriété de surfactant du copolymère.

En 1982, Noolandi et Hong ont effectué une étude théorique sur les propriétés interfaciales des copolymères dans un système de polymères immiscibles. Ils ont considéré le copolymère dibloc comme un agent émulsifiant qui agit à l'interface d'une manière semblable à celle des molécules de détergent dans le système huile - eau. Il y a plusieurs facteurs qui déterminent l'état du copolymère à l'interface. Le premier est l'entropie de mélange du copolymère avec les homopolymères, ce qui entraîne une distribution aléatoire du copolymère à l'interface. Le deuxième est la diminution de l'enthalpie de mélange: une fois arrivé à l'interface, le copolymère éloigne les deux homopolymères diminuant l'enthalpie du système. De plus, chaque bloc du copolymère s'étendra, de préférence, vers l'intérieur de son homopolymère pour diminuer l'enthalpie de mélange copolymère-homopolymère. La localisation du copolymère à l'interface conduit à une perte d'entropie à laquelle s'ajoute une perte d'entropie causée par l'emprisonnement de chaque segment du copolymère dans les deux phases. L'extension ou la compression des chaînes du copolymère dans la phase d'homopolymère, ainsi que l'exclusion d'un volume d'homopolymère, conduit aussi à une perte d'enthalpie. Tous ces phénomènes contribuent à la distribution du copolymère à l'interface ou à son agrégation.

En 1984, Noolandi et Hong ont travaillé sur les aspects thermodynamiques qui justifient la capacité de l'agent interfacial à diminuer la tension interfaciale. Ils ont trouvé deux effets importants qui déterminent le changement à l'interface. La perte d'entropie qui accompagne la localisation du bloc à l'interface est beaucoup plus importante que la compensation associée à l'emprisonnement des segments dans l'homopolymère

correspondant. La diminution de la tension interfaciale est déterminée par la concentration de copolymère et par son poids moléculaire. L'importance du poids moléculaire est limitée par la formation des micelles; une longueur de chaîne assez importante favorise la formation des micelles. Ce point sera abordé de manière plus détaillée dans la section 1.5.5.

Pour que les copolymères greffés ou en bloc soient efficaces, ils doivent se localiser à l'interface (figure 1.1). L'action à l'interface est liée à leur composition par rapport aux composantes du système pour lequel on l'utilise. Pour un système biphasé A et B, le copolymère utilisé a une structure A-B dans le cas d'un copolymère bloc et une structure A - g - B ou B - g - A dans le cas d'un copolymère greffé.

Pour se localiser à l'interface, le copolymère bloc ou greffé doit avoir la capacité de séparation entre les deux phases. Cette propriété dépend des interactions qui s'établissent entre les deux segments et leurs poids moléculaires.

Si les conditions thermodynamiques entre l'agent interfacial et les deux phases sont favorables, l'agent agit à l'interface par différents moyens:

- 1) en réduisant la tension interfaciale, il provoque la diminution de la taille de la phase dispersée;
- 2) il assure les conditions pour une meilleure dispersion durant le mélange;
- 3) il favorise la stabilité des deux phases en empêchant la séparation entre les polymères;
- 4) il produit une augmentation de l'adhésion entre les deux phases;
- 5) il produit une amélioration des propriétés mécaniques du mélange (résistance à l'impact et allongement à la rupture).

1.5.3 Efficacité du copolymère bloc

La technique de compatibilisation la plus répandue dans le domaine de la recherche est l'utilisation du copolymère bloc. À cause de sa structure, il n'est pas soluble dans chaque phase du système et n'est pas aussi capable d'établir des interactions plus spécifiques avec les deux phases.

Des études sur l'action émulsifiante des copolymères blocs ont été effectuées dans le laboratoire de Teyssié. Dans tous leurs travaux, plusieurs paramètres qui sont reliés à la nature du copolymère ont été étudiés: la structure (greffé ou en bloc), l'architecture ("pur" ou "tapered"), le poids moléculaire et la composition du mélange.

En 1981, Fayt et al. ont étudié l'effet d'émulsifiant des copolymères poly(butadiène hydrogène-b-styrène) (PB-PS) dans un système LEBD/PS dont la composition varie. L'efficacité du copolymère bloc par rapport au copolymère greffé était déjà connu thermodynamiquement. Le poids moléculaire de chaque segment du copolymère est considéré comme un facteur clé sur l'aspect thermodynamique de l'activité émulsifiante. Les résultats ont démontré la supériorité des copolymères blocs par rapport aux copolymères greffés. L'ajout d'une quantité d'agent interfacial (9%, basé sur le poids du mélange) produit une diminution importante de la taille des particules dans tous les systèmes. Le copolymère de haut poids moléculaire entraîne la plus grande efficacité. Cet effet est relié à la localisation préférentielle à l'interface du copolymère. L'amélioration des propriétés mécaniques est dépendante de la longueur des blocs; une ductilité est évidente dans le cas de ce copolymère. C'est l'adhésion entre les phases qui est responsable de ce comportement mais les explications sur les mécanismes ne sont pas données.

En 1986, en utilisant le même système (PEBD/PS), Fayt et Teyssié ont étudié la distribution à l'interface du copolymère bloc. Pour poursuivre cet objectif, ils ont marqué le copolymère poly(butadiène hydrogène-b-styrène) (HPB-b-PS) par l'insertion d'un bloc court de polyisoprène (PIP). Par microscopie électronique à transmission, ils ont découvert la localisation du copolymère autour des particules de la phase dispersée [(PS)-pour un rapport de mélange 80/20(LDPE/PS) ou autour du (PE)-pour un rapport de mélange 20/80 LDPE/PS)], ce qui montre la localisation à l'interface. L'aire occupée par une molécule à l'interface est de $2.6\text{nm}^2/\text{molécule}$.

En 1982, Fayt et al. ont effectué une étude comparative de la morphologie et du comportement mécanique dans le cas du système LDPE/PS (80/20) en utilisant les copolymères diblocs "tapered" et "pur" caractérisés par la même composition et par le même poids moléculaire total. Les travaux ont démontré l'efficacité de deux copolymères diblocs sur la diminution de la taille des particules et la supériorité du dibloc "tapered" par rapport au dibloc "pur" sur le module. Comme les deux copolymères ont un bas poids moléculaire, ils ont comparé ces résultats à ceux des travaux précédents (pour les diblocs de haut poids moléculaire), et ont conclu que l'utilisation des copolymères diblocs de bas poids moléculaire a un effet évident sur les propriétés mécaniques.

En 1985, Fayt et al. ont étudié l'influence de la structure du copolymère sur la morphologie du mélange. L'effet a été quantifié par l'intermédiaire de micrographies. Les deux copolymères poly(éthylène-butène-b-styrène) et poly(butadiène-b-styrène) ont eu une influence sur la morphologie du système. L'action du copolymère poly(éthylène-butène-b-styrène) entraîne une morphologie plus fine que le deuxième. Les propriétés mécaniques montrent aussi une amélioration mais l'efficacité est différente.

Les auteurs expliquent cette différence de comportement par la différence qui existe entre les blocs hydrogénés. Le copolymère poly(éthylène-butène-b-styrène) qui

contient des chaînes élastiques HPB s'installe à l'interface dans une région moins étendue. Cependant le copolymère poly(butadiène-b-styrène) se présente dans une forme plus rigide à l'interface. Entre les chaînes de HPB et le homopolymère HDPE s'établissent des interactions, ce qui explique que le copolymère soit bien ancré dans les différentes phases.

Tous ces travaux ont mis en évidence l'efficacité des copolymères (butadiène hydrogène-b-styrène) (HPB-b-PS) dans les mélanges de polymères polyéthylène/polystyrène, pour différents types de PE pour le système PE/PS. Dans tous les cas, le copolymère a été localisé (au moins partiellement) à l'interface en réduisant la taille des particules de la phase mineure dont la dispersité a été aussi améliorée en diminuant l'effet de coalescence. Une augmentation de l'adhésion entre les phases a aussi été observée. L'efficacité des copolymères diblocs est dépendante du poids moléculaire, de la composition de chaque bloc et de l'architecture du copolymère. La quantité de copolymère nécessaire pour obtenir des dispersions stables et homogènes est de 1-2%, basé sur le poids du mélange.

1.5.4 Courbe d'émulsification

L'efficacité de l'agent interfacial a été présentée dans les deux sections précédentes. Deux aspects ont été étudiés: l'aspect thermodynamique, relié à l'activité de l'agent interfacial et l'aspect morphologique relié à la nature de l'agent en suivant l'influence de plusieurs paramètres. Même si dans les travaux présentés dans les sections précédentes il est mis en évidence que l'efficacité de l'agent dépend de sa présence à l'interface, aucun d'entre eux ne présente une relation directe entre la quantité de l'agent interfacial et son efficacité à l'interface. Il est bien connu que l'action de l'agent

interfacial à l'interface est similaire au mécanisme de l'action d'un surfactant dans un système huile-eau. Ce mécanisme classique est représenté par la courbe d'émulsification.

En 1994, Favis a utilisé cet outil pour exprimer la capacité d'émulsification d'un copolymère dans un système polyoléfine/polyamide (PP/PA) modifié avec un copolymère ionomère. Une relation est établie entre la taille des particules et la concentration de l'agent ajouté. L'allure de la courbe d'émulsification pour un système polymère est la même que pour les systèmes classiques. Elle est caractérisée par une chute importante du diamètre des particules à une concentration faible (figure 1.3). Ceci est relié à une modification à l'interface qui produit la diminution de la tension interfaciale. Après cette diminution, à une concentration donnée, la dimension des particules ne varie plus, ce qui suggère que l'ajout d'agent interfacial n'a plus d'effet sur la morphologie du mélange. Cette valeur est dite "concentration" critique, concentration à laquelle correspond la saturation de l'interface avec en agent interfacial.

Il faut préciser que la concentration de l'agent interfacial est toujours rapportée par rapport à la fraction volumique de la phase dispersée. La courbe d'émulsification devient donc d'une utilité très importante dans la quantification de l'efficacité de l'agent interfacial. Les valeurs obtenues pour le diamètre moyen en volume et pour le diamètre moyen en nombre sont reliées à la concentration critique pour l'état de quasi équilibre. Elles expriment la taille des particules de la phase mineure, ce qui représente l'évolution de la morphologie avec l'ajout d'agent interfacial. Le rapport entre le diamètre moyen en nombre et le diamètre moyen en volume varie aussi en fonction de la concentration de l'agent interfacial. Dans ces conditions, la courbe d'émulsification nous fournit les valeurs pour analyser la dispersion de la phase dispersée dans la matrice.

On doit aussi préciser que, pendant sa localisation à l'interface, on suppose que tout l'agent migre à l'interface. Avec cette hypothèse, la courbe d'émulsification permet

l'estimation de l'aire interfaciale occupée par une molécule d'agent interfacial. Il est important de mentionner que la courbe d'émulsification est très sensible aux changements chimiques du système. Cette sensibilité permet de mettre en évidence l'utilité de la courbe d'émulsification pour étudier l'influence des différents paramètres caractérisant l'activité de l'agent interfacial: composition chimique, architecture, poids moléculaire.

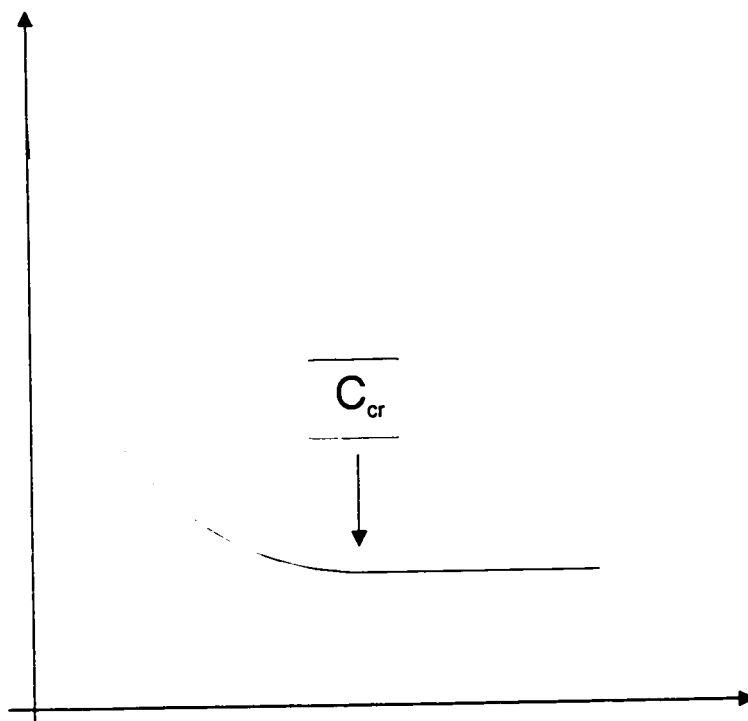


Figure 1.3 Courbe d'émulsification - forme générale

Après tous les avantages présentés, l'utilité de la courbe d'émulsification dans l'étude de la capacité de compatibilisation d'un agent interfacial dans un système polymère est bien évidente. De plus, elle peut être utilisée pour comparer la capacité d'émulsification de différents agents interfaciaux. Plusieurs travaux dans le groupe de recherche de Favis sont d'ailleurs basés sur l'utilisation de la courbe d'émulsification dans l'étude morphologique des mélanges de polymères.

En 1990, Willis et Favis ont étudié le mélange polystyrène/bromobutyl caoutchouc (80/20) en utilisant l'agent 2-diméthylaminoéthanol. Les résultats concernant la morphologie ont démontré la relation entre la concentration du modificateur et la taille des particules ainsi que l'importance de la saturation à l'interface.

En 1995, Matos et al. ont étudié la morphologie d'un mélange polystyrène / caoutchouc - éthylène - propylène (PS/EPR) dans une mélange 90/10. Comme agent interfacial, ils ont utilisé différents copolymères triblocs dont la diversité est reliée à leur composition chimique et à leur poids moléculaire. Les résultats obtenus ont montré un changement essentiel dans l'allure de la courbe d'émulsification en fonction de la composition chimique. L'influence du poids moléculaire n'est pas importante dans ce cas.

En 1996, Cigana et al. ont étudié le mélange PS/EPR dans un mélange 80/20. Les agents interfaciaux utilisés étaient des copolymères diblocs qui sont différents par leur poids moléculaire, leur architecture (tapered et pur) et leur composition chimique (le contenu en styrène du copolymère était différent: un dibloc symétrique dont le contenu en styrène est 50% en poids et dibloc asymétrique dont le contenu en styrène est plus petit). Les trois paramètres ont constitué des variables dans la variation des tailles des particules présentée par la courbe d'émulsification. Ceci a permis d'élargir le domaine d'utilité de la courbe d'émulsification à l'interface pour déterminer d'autres paramètres qui caractérisent l'activité d'un modificateur à l'interface: le poids moléculaire à de faibles concentrations, la concentration en phase dispersée, l'architecture et la composition.

En 1996, Lomellini et al. ont développé un modèle qui prédit la quantité d'agent nécessaire pour saturer l'interface. L'équation proposée ne contient que des paramètres moléculaires: la longueur des liaisons, le rapport caractéristique, la composition du bloc.

Ils ont étudié le système polystyrène-caoutchouc éthylène propylène modifié (EPR) avec différents copolymères (dibloc, tribloc) ayant différents poids moléculaires. L'analyse des résultats est faite par l'utilisation de la courbe d'émulsification. La concentration critique est calculée par la relation:

$$C_{crit} = \frac{1}{W_A} \frac{9KM_A}{R_g^2 \phi R N_{AVO}} \quad (1.20)$$

où A est le bloc de copolymère lié à la matrice, W_A est la fraction massique du blocs A dans le copolymère, R_g est le rayon de gyration du bloc A, R est le rayon de la particule de la phase dispersée, K est le paramètre relié à l'enchevêtrement des chaînes, et M_A est le poids moléculaire du bloc A.

Par ce modèle ils ont démontré que, dans le système PS/EPR(90/10) la concentration critique dépend de l'architecture; il n'y a pas de dépendance par rapport au poids moléculaire.

Dans un autre travail sur le même mélange, Cigana et al. (en 1997) ont utilisé la courbe d'émulsification comme un outil pour quantifier la morphologie du mélange et ont relié les résultats des propriétés mécaniques à l'analyse morphologique.

Les résultats rapportés mettent en évidence la capacité des copolymères triblocs de compatibiliser les mélanges de polymères PS/EPR (80/20) et l'influence du poids moléculaire sur leur activité interfaciale. L'étude des propriétés mécaniques souligne le rôle du copolymère triblocs dans l'amélioration de la résistance à la rupture. La présence à l'interface d'un copolymère tribloc de bas poids moléculaire rend possible la transition ductile/fragile dans le comportement à la rupture. Une relation morphologie-interface-proprietes mécaniques est évidente dans ce travail. De ce point de vue, l'utilisation de la

courbe d'émulsification est élargie; elle peut servir également comme un moyen d'une analyse comparative morphologie - propriétés mécaniques.

1.5.5 Limites de la capacité d'émulsification - formation des micelles.

Les conditions de mélange et la nature de l'agent interfacial peuvent stimuler ou limiter l'activité d'émulsification à l'interface. Le rôle de chacun est exercé dans certaines conditions, ce qui peut constituer une limite d'action. Mais cet aspect est déjà présenté dans les sections précédentes. Un aspect différent est relié à la tendance que les copolymères ont à former les micelles.

Une micelle peut être décrite comme étant une microstructure, en général sphérique, formée de molécules comportant deux fonctionnalités chimiques.

Dans un modèle classique qui explique la formation des micelles pour le système eau/détergent, le surfactant utilisé (détergent) est une molécule qui est constituée de deux parties: la partie hydrophile et la partie hydrophobe. Quand il est présent par une quantité suffisante dans l'eau, la partie hydrophile se dirige vers les molécules d'eau pendant que la partie hydrophobe se réunit à l'intérieur en formant des micelles (figure 1.4).

En 1983, Noolandi et Hong ont étudié un modèle de micelles en solution dans le cas d'un copolymère dibloc AB dispersé dans un homopolymère A et un solvant S. Une micelle est décrite par un modèle sphérique (figure 1.5) caractérisé par la présence de trois régions: le coeur - composé d'une solution concentrée des chaînes du bloc B, la deuxième - couronne composée d'une solution moins concentrée avec des chaînes du bloc A et la troisième où se trouve le solvant. Les paramètres d'interaction entre le solvant et le bloc A (χ_{SA}) et le solvant et le bloc B (χ_{SB}) sont différents; en général (χ_{SA})

est supposé être plus petit que (χ_{SB}) . Les deux premières régions sont caractérisées par les rayons l_A et l_B qui représentent une valeur moyenne de la distance "bout à bout" correspondant au bloc A et au bloc B, respectivement. Les régions 1 et 2 sont séparées par une région interphase très restreinte. Ce modèle estime la valeur de la tension interfaciale dans la région interphase (γ).

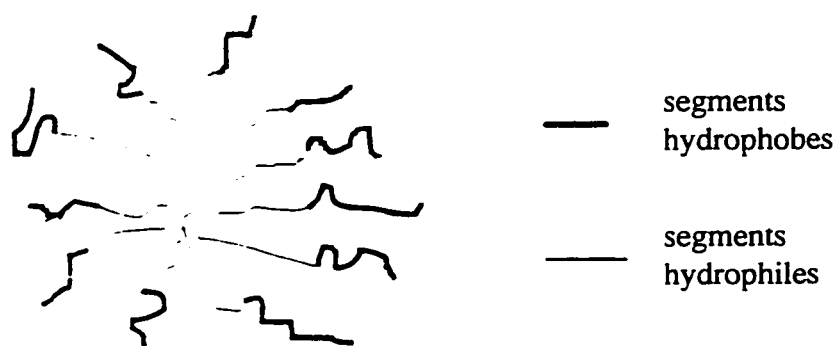


Figure 1.4 Formation de micelles dans un système eau-détergent

Dans un autre article, Noolandi et Hong (1985) ont développé ce modèle pour un copolymère AB dispersé dans un homopolymère. Ils ont découvert que la région 1 ("core") est composée entièrement par des blocs B. Le rayon l_B dépend du degré de polymérisation du bloc (Z_{CB}). Aussi l_A est dépendante de Z_{CA} . Ils ont calculé la concentration critique des micelles qui présente une dépendance exponentielle par rapport au facteur $(\chi_{AB} Z_{CB})$ où, χ_{AB} est le paramètre d'interaction Flory-Huggins et Z_{CB} le degré de polymérisation pour le bloc B. Ils ont défini la concentration critique des micelles (ϕ_c),

concentration à laquelle la fraction volumique de copolymère sous forme de micelles augmente rapidement:

$$\Phi_c^{cnt} \equiv \frac{0.30\chi Z_C}{(\chi Z_{CB})^{\frac{2}{3}}} \exp \left\{ \begin{aligned} & -\chi Z_{CB} + 1.65(\chi Z_{CB})^{\frac{1}{3}} + \frac{1}{2} \left[1.65(\chi Z_{CB})^{\frac{1}{3}} + 1.56(\chi Z_{CB})^{\frac{1}{6}} - 3 \right] \\ & + \frac{1}{2} \left[\alpha_A^2 + \frac{2}{\alpha_A} - 3 \right] \end{aligned} \right\} \quad (1.21)$$

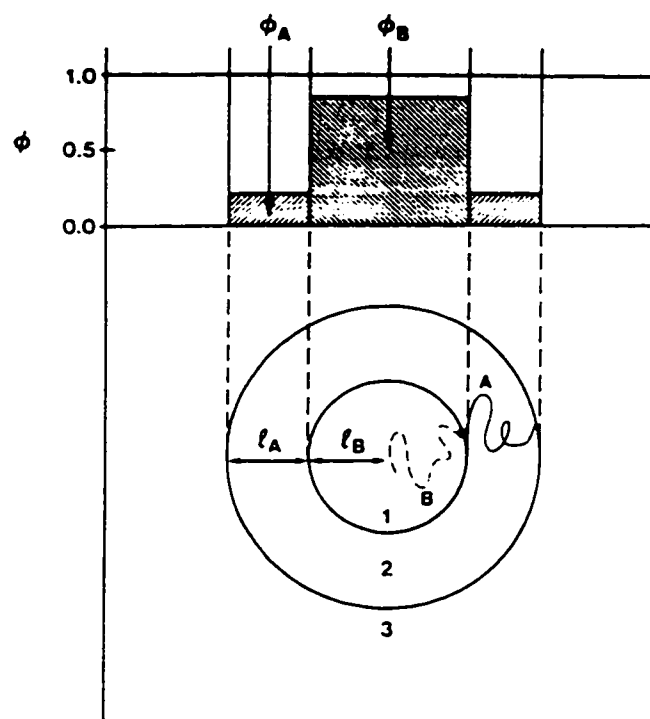


Figure 1. 5 Section transversale dans une micelle sphérique formée d'un copolymère dibloc AB (Noolandi et Hong, 1983)

Cette relation tente d'expliquer le mécanisme de formation des micelles par l'effet de chaque terme qui représente un paramètre: le premier terme est l'enthalpie le deuxième est la tension interfaciale, le troisième est l'extension du bloc B, et le quatrième représente l'extension du bloc A. Dans cette relation on observe l'influence exponentielle

du facteur χ_{AB} Z_{CB} qui est reliée à l'explication physique du phénomène; le terme Z_{CB} représente l'interaction enthalpique du bloc CB du copolymère, qui augmente φ^{crit} . Par contre, l'augmentation de Z_{CA} diminue la valeur de φ^{crit} . Ceci met en évidence le rôle que joue la fraction volumique de chaque bloc dans la formation des micelles. Il y a donc deux paramètres importants qui favorisent la formation des micelles: le poids moléculaire du copolymère et la composition du copolymère (la proportion de chaque bloc). Quand ces deux facteurs favorisent la formation des micelles, le phénomène devient une limite dans la capacité d'émulsification du copolymère.

1.6 Propriétés mécaniques

1.6.1 Caractéristiques mécaniques des polymères

Les caractéristiques mécaniques des polymères sont déterminées par leur comportement viscoélastique. En général, les polymères manifestent un comportement fragile à basse température ou à grande vitesse de sollicitation et un comportement ductile à haute température ou à faible vitesse de sollicitation.

La résistance à l'impact et le comportement en traction sont deux propriétés importantes qui sont liées à l'utilisation des polymères. La résistance à l'impact peut être déterminée par l'intermédiaire des tests Izod et Charpy pour des échantillons entaillés ou non entaillés. Les échantillons sont soumis à une contrainte à une vitesse assez grande. La résistance à l'impact est influencée par la taille de la zone plastique formée au fond de la fissure. Plus la zone plastique devient importante, plus la résistance à l'impact s'améliore. Dans les polymères ductiles la taille de cette zone atteint plusieurs millimètres.

Le comportement en traction suit la réponse du matériau à l'application d'une contrainte maximale à une vitesse bien précisée. Par l'intermédiaire de la courbe contrainte (σ) - déformation (ϵ), on peut analyser le comportement d'un matériau. En fonction de la déformation qui apparaît à l'application de la contrainte les polymères manifestent deux sortes de comportement. Les polymères fragiles dont la réponse à la contrainte est une déformation élastique et les polymères ductiles dont la réponse est différenciée: une déformation élastique jusqu'au seuil d'écoulement (σ_y) et une déformation plastique comprise entre le seuil d'écoulement et la contrainte de rupture (σ_u). Les deux composantes sont présentées à la figure 1.6.

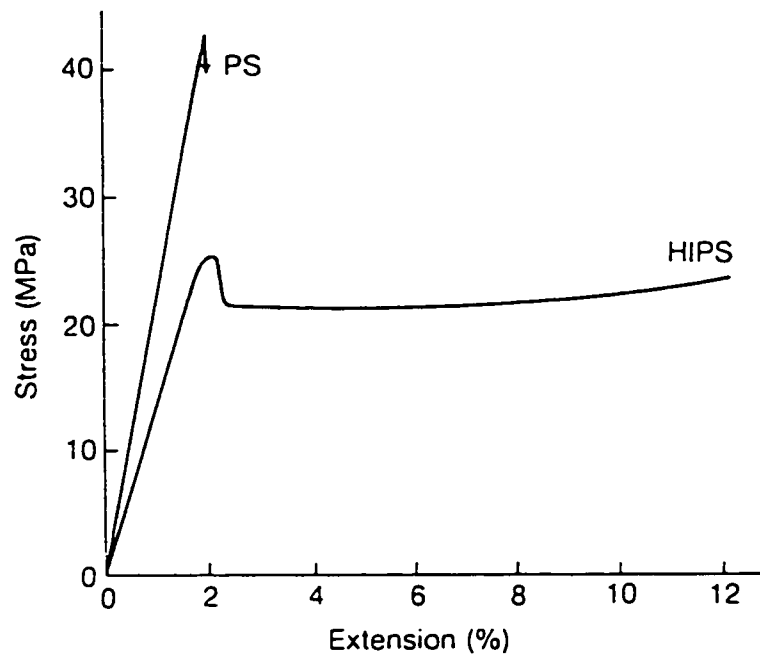


Figure 1. 6 Courbe contrainte - déformation
(PS-comportement fragile; HIPS-comportement ductile), (Bucknall, 1977)

L'apparition d'une déformation après le seuil d'écoulement conduit à la formation d'une striction dans l'échantillon; la contrainte nominale diminue avec le diamètre de striction. Sur la courbe est présenté un plateau caractérisé par une diminution légère de la contrainte nominale pendant que la striction suit une propagation progressive - figure 1.7. C'est toujours la structure du polymère qui détermine la déformation.

contrainte nominale pendant que la striction suit une propagation progressive - figure 1.7. C'est toujours la structure du polymère qui détermine la déformation.

Il y a deux mécanismes de déformation qui interviennent dans la déformation des polymères: la déformation par craquelures et la déformation par cisaillement. Nous les présenterons dans les sections suivantes.

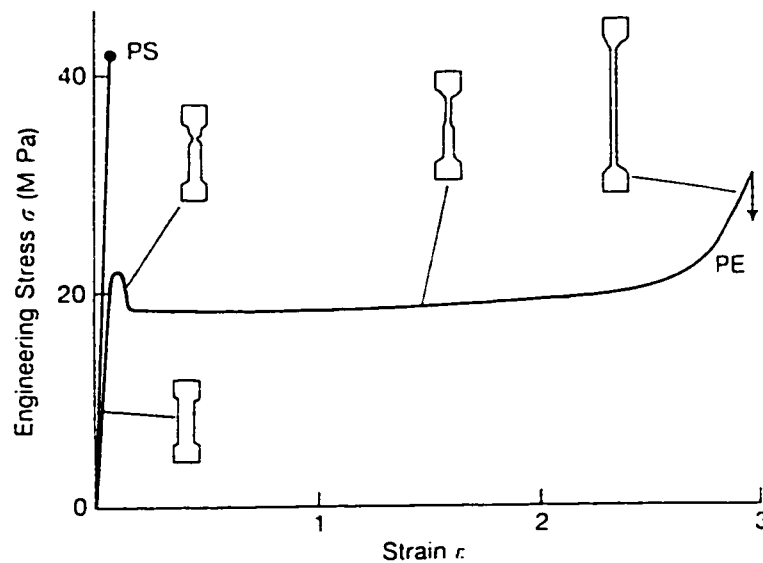


Figure 1.7 Courbe contrainte - déformation
PS - comportement fragile; PE - comportement ductile (Bucknall, 1977)

1.6.2 Déformation par craquelures ("crazing")

Les craquelures sont, en apparence, des microfissures qui se forment dans les polymères fragiles à l'application d'une contrainte. Comme structures, les craquelures sont constituées par un réseau des fibrilles de polymères qui ont un diamètre de 10-40nm. Elles sont entremêlées par des cavités avec un diamètre de 10-20nm. Les craquelures se forment en général à une distance de 2 nm entre elles.

La formation des craquelures a lieu avec une augmentation de volume ce qui fait que les craquelures se situent dans un plan perpendiculaire à l'axe de la contrainte appliquée pour un polymère isotrope. Il y a plusieurs critères qui expliquent la formation des craquelures. Le critère triaxial (Bowden et Oxbrough, 1973) considère qu'une craquelure se produit quand la déformation atteint un volume critique qui dépend de la composante hydrostatique de la contrainte. La valeur de différents paramètres influence la formation des craquelures qui se produit en trois étapes: l'initiation, la propagation et la terminaison. L'initiation d'une craquelure est générée par la présence des défauts (vides, inclusions) dans la structure des polymères homogènes. Ces défauts produisent une concentration de la contrainte. La propagation des craquelures est déterminée par la contrainte et par les propriétés du matériau.

1. 6. 3 Déformation par cisaillement ("shear yielding")

La déformation par cisaillement se produit sans un changement de volume en produisant un changement de la forme de l'échantillon. Dans les polymères, la déformation par cisaillement s'effectue par un glissement dans les plans à cause d'une désorganisation se produisant pendant l'écoulement. La déformation qui se forme partiellement peut diffuser dans le volume du polymère ou, peut être localisée en régions bien définies, appelées bandes de cisaillement ("shear bands"). Ces régions sont localisées soit dans les zones hétérogènes d'écoulement, soit dans les zones où il y a une concentration de la contrainte. La tendance de localisation en bandes de cisaillement est déterminée par la dimension ou par le rapport contrainte-déformation. En général, la déformation par cisaillement est une caractéristique des polymères ductiles.

1.6.4 Résistance dans les mélanges de polymères - présence de la phase caoutchouteuse

La modification à l'impact, obtenue dans le cas des polymères thermoplastiques par l'ajout d'une phase caoutchouteuse, est bien connue. Quelques produits sont répandus dans le marché commercial tels le HIPS (polystyrène caoutchouc), l'ABS (acrylonitrile-butadiène-styrène), polyamide modifié avec élastomères d'une part, et qui présentent un grand intérêt dans le domaine de la recherche, d'autre part, sont des exemples intéressants à des fins de recherche. L'amélioration de la résistance d'un polymère comme le polystyrène dépend de plusieurs paramètres: la concentration de caoutchouc, le volume de la phase caoutchouteuse, la nature du caoutchouc, la dispersité de la phase caoutchouteuse, la taille de la particule, la distance entre les particules, l'interface et l'état à l'interface. Chacune de ces variables exerce un certain rôle qui détermine le mécanisme de rupture. En général, la phase caoutchouteuse dispersée joue le rôle de concentrateur de contraintes et détermine la nature de la déformation du polymère.

Il y a plusieurs théories qui expliquent, qualitativement, le comportement mécanique des polymères contenant une phase caoutchouteuse dispersée. Ces théories sont basées sur différents phénomènes qui caractérisent le comportement: la déformation, l'élongation à la rupture, la valeur élevée de l'énergie à l'impact et l'effet de blanchissement (Bucknal, 1987). Ces théories tiennent aussi compte de l'influence de différents facteurs sur la résistance des matériaux: l'adhésion entre les deux phases, la dimension des particules et leur distribution, le contenu de caoutchouc, le comportement en relaxation de la matrice et la température.

En 1965, Bucknal et Smith ont développé une théorie sur les craquelures multiples ("multiple crazing") et leur ont attribuées l'effet de blanchissement en insistant sur le rôle que joue la matrice et l'énergie absorbée dans la rupture. Cette théorie est basée sur les

rôles que jouent les particules de la phase caoutchouteuse dans l'initiation et dans l'augmentation des craquelures; elle explique l'apparition de l'effet de blanchissement, le changement de densité, l'allongement sans déformation latérale.

Les particules de caoutchouc peuvent initier les craquelures et également contribuer à l'augmentation de leur nombre. Par l'application d'une contrainte, ces craquelures sont initiées au point où a lieu une déformation essentielle. Elles se forment, en général, proche de l'équateur des particules pour se propager plus loin.

L'augmentation du nombre de craquelures se termine quand un grand nombre de particules de caoutchouc ou d'autres obstacles les entourent. Le résultat est un grand nombre de petites craquelures, par opposition à un petit nombre de grandes craquelures. Par conséquent, le matériau peut augmenter la densité d'énergie de déformation avant la rupture. La densité des craquelures dans un grand volume, par rapport à la quantité de matériau, contribue à une grande énergie d'absorption en traction et en impact. Les effets obtenus sont déterminés par le contenu en caoutchouc, la taille des particules, la distribution de la taille des particules, et l'adhésion caoutchouc - matrice.

Les autres effets qui ne sont pas compris par cette théorie sont traités par celle de déformation par cisaillement, qui explique l'effet de striction qui apparaît pendant la déformation. L'amélioration par l'ajout de caoutchouc ayant comme cause la déformation par cisaillement ("shear yielding") a été étudiée par Newman et al. qui ont travaillé sur la distorsion des particules de caoutchouc dans l'ABS pendant le test de traction. En reconnaissant que la déformation doit prendre place dans la matrice, ils attribuent la déformation à une réduction locale du T_g comme effet de la tension triaxiale. Cette tension triaxiale autour des particules de caoutchouc est produite par les effets mécaniques et la contraction thermique. La forme des craquelures change avec la direction d'application de la contrainte. Une contrainte appliquée parallèlement à la

direction d'orientation des chaînes produit un grand nombre de craquelures minces et courtes, alors que, celle qui est appliquée perpendiculairement à la direction d'orientation produit quelques craquelures épaisses et longues.

Bucknall considère qu'en général, dans les polymères qui contiennent une phase caoutchouteuse le comportement mécanique est contrôlé par deux mécanismes (craquelures et déformation par cisaillement) qui agissent simultanément en fonction des différents facteurs; l'interaction entre les deux mécanismes détermine leur comportement.

1.6.5 Mécanique de rupture dans les polymères

L'application de la contrainte à un matériau dans certaines conditions produit une rupture. Pour comprendre la mécanique de la rupture, il faut émettre l'hypothèse que tous les matériaux, par leur nature, contribuent plus ou moins au déclenchement d'une rupture. C'est la structure intrinsèque du matériau, caractérisée par la présence des fissures, inclusions, vides ou autres défauts qui est à l'origine de ce comportement. À l'application de la contrainte, ces défauts constituent les noyaux d'une fissure qui augmente, en provoquant la rupture.

Selon la conception classique, il y a plusieurs modèles qui définissent la mécanique de la rupture. Le modèle de Griffith définit la rupture en terme d'énergie de rupture du matériau lors de l'application d'une contrainte. La rupture d'un matériau se produit quand la contrainte atteint une valeur critique:

$$\sigma_c^2 = 2 E \gamma a (1-\mu^2) \quad (1.22)$$

où E est le module Young, μ est le rapport de Poisson; γ - l'énergie absorbée par l'unité de surface de rupture et a est la longueur de la fissure.

Le modèle linéaire de la mécanique de la fracture (LEFM) a été largement appliqué dans l'étude de la rupture des polymères amorphes; il prédit une dépendance linéaire entre l'énergie de rupture et la surface de rupture. La limite de ce modèle dans l'analyse mécanique de la rupture, est qu'il ne prend pas en considération l'effet dynamique de la rupture.

Dans leur modèle, Turner et Williams (1972) proposent le facteur de correction Φ qui tient compte de la longueur de la fissure, aussi que de la géométrie de l'échantillon dans le cas des tests Charpy et Izod:

$$U = G_c B D \Phi \quad (1.23)$$

où G_c est le taux d'énergie critique de déformation, B est l'épaisseur de l'échantillon; D est la largeur de l'échantillon et Φ est le facteur de correction.

En 1975, Plati et Williams introduisent la valeur de l'énergie critique de rupture G_c , dans l'étude de la rupture des polymères. En tenant compte de la déformation plastique qui intervient dans la rupture des polymères, ce modèle est capable de définir la résistance à la rupture pour les polymères.

En 1985, Vu-Khanh et Charentenay ont repris ce modèle pour le cas des polymères semiductiles et ont attribué la limite des résultats au mode complexe selon lequel se propage une fissure dans ces polymères: au début, la fracture est initiée d'une manière instable, mais à un certain point, elle devient stable. Leur modèle permet de

calculer l'énergie dans les différentes étapes de la rupture en considérant que la rupture est une succession de propagations stables et instables:

$$U = \overline{G}_{st} A + G_{inst} BD\Phi \quad (1.24)$$

où U est l'énergie absorbée par l'échantillon, \overline{G}_{st} est la valeur moyenne de l'énergie de rupture qui correspond à la propagation stable, G_{inst} est l'énergie de rupture qui correspond à la propagation instable, B est l'épaisseur de l'échantillon, D est la largeur de l'échantillon et Φ est le facteur de correction. Ce modèle est relié aussi au mécanisme par lequel la fracture se produit. Dans la propagation stable qui précède la rupture fragile, c'est le mécanisme de craquelure qui domine.

En 1988, Vu Khanh présente un nouveau modèle pour les polymères ductiles. La nécessité d'un nouveau modèle est déterminée par l'existence de différentes manières qui caractérisent le comportement à la rupture des polymères. Pendant la rupture, l'échantillon absorbe une quantité d'énergie. Une partie de cette énergie est emmagasinée dans l'échantillon et l'autre est dissipée.

La fracture fragile est obtenue quand l'énergie de déformation emmagasinée dans l'échantillon jusqu'au point de rupture est beaucoup plus grande que l'énergie dissipée pour la création de deux surfaces de rupture. Dans ce cas, la fissure augmente d'une manière instable. L'énergie absorbée par l'échantillon à la rupture est celle emmagasinée élastiquement dans l'échantillon jusqu'au point de rupture. Le calcul d'énergie est basé sur le modèle linéaire (LEFM), où l'énergie absorbée par l'échantillon (U) est reliée à la résistance à la rupture du matériau G_c (le taux énergie de déformation critique dégagé). La valeur de l'énergie est donnée par la relation (1.23). La valeur de G_c est déterminée par la pente de la courbe U versus $BD\Phi$.

La rupture semiductile a lieu par une succession d'étapes de propagation stable est instable. Dans ce cas, la valeur de la déformation plastique au bout de la fissure devient importante.

$$U = \overline{G}_{st} A_1 + G_{inst} BD\Phi \quad (1.25)$$

où U est l'énergie absorbée par l'échantillon, \overline{G}_{st} est l'énergie moyenne de rupture pendant la première étape de la propagation stable, A_1 est la surface de rupture qui correspond à la première étape de propagation, G_{inst} est l'énergie de rupture au début de la propagation instable, et Φ_1 est le facteur de correction qui correspond à la longueur de la fissure à l'instabilité. Les valeurs de \overline{G}_{st} et G_{inst} sont celles obtenues par la valeur de la pente de la courbe U/A_1 versus $BD\Phi_1/A_1$ et par l'ordonnée à l'origine, respectivement.

La fracture ductile a lieu quand la fissure se propage toujours d'une manière stable. Dans ce modèle, l'énergie de rupture est considérée toujours constante et l'énergie absorbée par l'échantillon est considérée proportionnelle à la surface de rupture. Le modèle prend en considération deux paramètres: l'énergie pour l'initiation de la fissure (G_i) et le facteur d'arrachement (T_a) qui représente le taux de changement de l'énergie de rupture en suivant l'augmentation de la fissure (G_r). Dans ce cas, l'énergie absorbée par l'échantillon est, en général, l'énergie dissipée pendant la formation de la rupture et est déterminée par:

$$U = \int_A G_r dA = G_i A + \frac{1}{2} T_a A^2 \quad (1.26)$$

où U est l'énergie absorbée, G_r ($G_r = G_i + T_a A$) est l'énergie de rupture, A est la surface de rupture, G_i est l'énergie d'initiation et T_a est le facteur d'arrachement. Les valeurs de

G_i et T_i sont respectivement obtenues par l'ordonnée à l'origine et la pente de la courbe de U/A versus A .

Ce modèle présenté par Vu Khanh (Vu-Khanh, 1997) offre la possibilité d'une analyse quantitative, proche de la réalité, du processus de rupture. Il permet, entre autres, de calculer les différents paramètres pour chaque comportement.

1.7 Comportement des mélanges de polymères

Relations morphologie - propriétés mécaniques

Dans les sections précédentes, nous avons présenté un résumé de la morphologie des mélanges de polymères ainsi que de leurs comportements mécaniques:

- la résistance à la rupture
- l'allongement à la rupture
- la présence de la phase dispersée caoutchouteuse dans une matrice fragile
- les conditions qui déterminent son efficacité
- l'effet obtenu au niveau des propriétés mécaniques

Il est important de relier ces aspects à l'ajout du copolymère et donc, au rôle de l'interface dans l'amélioration des propriétés mécaniques. Deux conditions de base sont nécessaires pour que les propriétés mécaniques d'un mélange de polymères soient améliorées: la taille des particules de la phase dispersée et la bonne adhésion entre les deux phases. Ces conditions ne se réalisent pas dans les mélanges immiscibles.

Une technique qui permet de remplir ces conditions est l'utilisation des copolymères blocs. Un copolymère bloc A-B qui est ajouté à un système polymère biphasé A et B contribue à la diminution de la taille des particules de la phase dispersée.

Cet effet est attribué à la tendance de séparation que présente le copolymère bloc à l'interface. Ceci contribue à la diminution de la tension interfaciale et à l'amélioration de l'adhésion entre les deux phases. D'un point de vue mécanique, l'action du copolymère est expliquée par l'enchevêtrement des blocs du copolymère avec les deux homopolymères, et aussi contribuant à la formation de point de suture ("stitches") entre les deux phases (Creton et al., 1992), tel qu'il est illustré dans la figure 1.8.

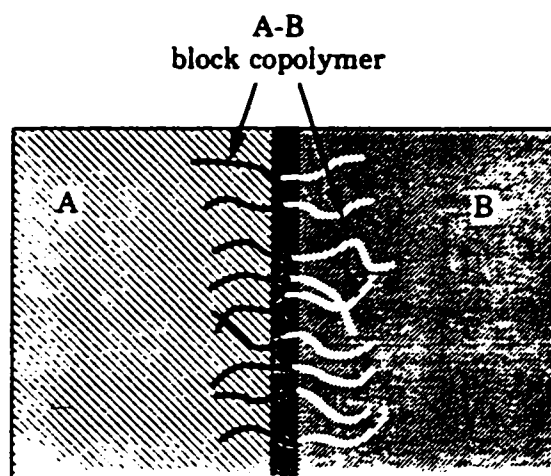


Figure 1. 8 Séparation des chaînes de copolymère A-B à l'interface de deux homopolymère A et B (Creton et al., 1992)

L'effet d'un copolymère dibloc dans les mélanges immiscibles a été étudié par Creton et al. En 1991, ils ont étudié l'effet qualitatif du copolymère sur la résistance à l'interface. Même si le copolymère entraîne une diminution de la tension interfaciale, l'amélioration de la résistance n'est pas possible dans tous les cas. Seuls les copolymères blocs dont le poids moléculaire est plus grand que le poids moléculaire de l'enchevêtrement (M_e) sont capables de produire un renforcement à l'interface.

En 1992, Creton et al. ont montré la dépendance entre la quantité du copolymère à l'interface et la contrainte maximale qui peut être soutenue par l'interface, avant que la rupture ne se produise. Le système étudié est composé de deux phases: polystyrène (PS) et poly(2-vinylpyridine)(PVP), et le copolymère utilisé est poly(styrène-b-2-vinylpyridine). L'effet du copolymère à l'interface a été étudié quantitativement par l'intermédiaire de G_c , qui exprime l'énergie critique de rupture mesurée à l'interface. La valeur de cette énergie dépend de deux variables: la densité surfacique des chaînes du bloc du copolymère (Σ) et le degré de polymérisation des blocs (N_{PS} et N_{PVP}). Dans le modèle proposé, ils ont utilisé "l'enchevêtrement efficace" introduit par les travaux de Brown (Brown, 1989). Le mécanisme de rupture de l'interface est relié au rapport qui existe entre le degré de polymérisation N_{PVP} (la longueur des chaînes) et le degré de polymérisation à l'enchevêtrement ($N_{e_{PVP}}$), et aussi à la valeur de la densité surfacique des chaînes (Σ) à l'interface. En fonction de ces deux variables on distingue quatre régimes, (figure 1.9).

Régime I - correspond à une valeur réduite de la densité de surface (Σ) et à $N_{PVP} < N_{e_{PVP}}$. Dans ce cas, c'est le mécanisme "pull-out" qui détermine la rupture et la fragilité à l'interface. Une fois que la valeur de la densité de surface est plus grande que la valeur critique, la rupture de l'interface se produit par la formation d'une craquelure au bout de la fissure. Cette craquelure est instable et donc, peut croître, avant que la rupture ne se produise par le désenchevêtrement des chaînes courtes.

Régime II - correspond à la densité très basse (Σ) quand l'interface est brisée sans aucune déformation plastique au bout de la fissure; les chaînes sont brisées près de leur point de jonction et donc l'énergie de rupture (G_c) n'est pas très grande.

Régime III - correspond à une augmentation légère pour la densité de surface. La contrainte à l'interface est assez importante pour que la formation d'une craquelure soit possible. La rupture se produit donc par la craquelure dont les fibrilles sont brisées par la scission des chaînes du bloc des copolymères dans la région du point de jonction des deux blocs.

Régime IV - correspond à une augmentation très importante de la densité; la région "brush" qui se situe entre le bloc PS du copolymère et l'homopolymère PS devient la partie la plus faible de l'interface; les fibrilles sont brisées par le désancrage dans cette région. Dans ce cas, la craquelure qui précède la fissure peut croître de quelques microns.

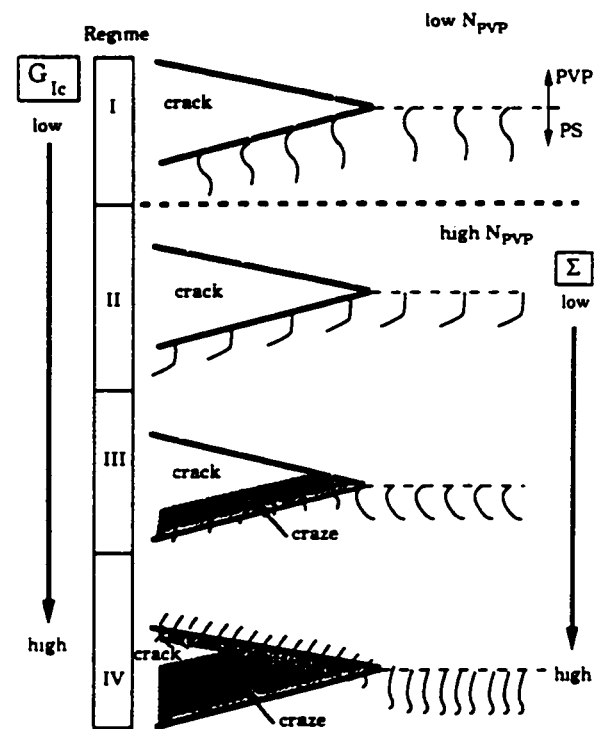


Figure 1.9 Diagramme de quatre régimes de déformation qui caractérisent la fracture de l'interface de deux phases (PS et PVP) (Creton et al., 1992)

Il est donc clair que le mécanisme de déformation par craquelures, qui est responsable de la déformation plastique intervient et augmente la valeur de G_c . Ce mécanisme dépendant de l'état de l'interface est contrôlé par deux paramètres: le poids moléculaire du copolymère et la densité surfacique.

En 1993, Creton et al. reviennent sur cet aspect pour le système: poly (méthyl-méthacrylate) (PMMA) et poly(phenylène oxyde)(PPO) renforcé avec le copolymère bloc PMMA-PS. Ils quantifient l'adhésion entre les phases par la résistance de l'interface (G_c). Cette dernière est définie comme l'énergie qui doit être dissipée pour séparer une unité d'aire de l'interface.

La résistance est importante quand la propagation d'une fissure provoque l'orientation du matériau à l'interface et contribue à l'apparition d'une déformation plastique. Cette déformation est possible quand l'interface peut supporter une contrainte assez grande pour déclencher les mécanismes de dissipation d'énergie comme les craquelures ou la déformation par cisaillement. Dans ce cas, le rôle du copolymère est d'augmenter au maximum la contrainte à l'interface. Les résultats sont reliés aux mêmes variables : la densité de surface et le poids moléculaire. À des valeurs basses de la densité de surface, l'interface est très faible et dans ces conditions, il n'y a pas d'adhésion. Une variation linéaire du G_c en fonction de la densité de surface met en évidence le fait que la rupture n'est pas contrôlée par le mécanisme de déformation par craquelures. C'est le mécanisme de déformation plastique qui intervient. Les auteurs expliquent ce comportement par l'importance qu'occupe le "effective strand" tel qu'il est présenté dans la figure 1.10.

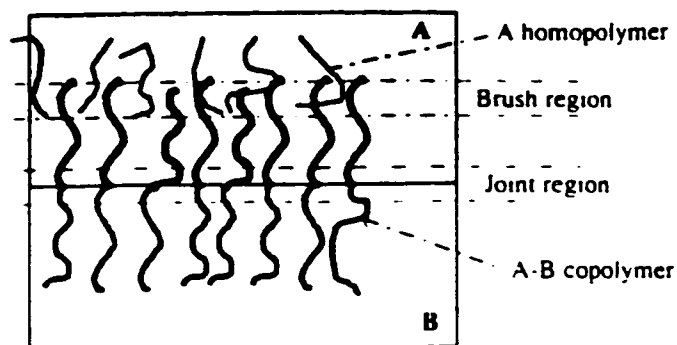


Figure 1. 10 Diagramme des zones de rupture (Creton et al., 1994)

On distingue deux régions autour de l'interface "joint" et "brush", caractérisées par différentes valeurs de la densité de surface (Σ). Dans la région "joint", la densité de surface en "effective strand" est égale à la densité de surface des chaînes du copolymères, alors que dans la région "brush" la densité de surface dans le cordon efficace "effective strand" (Σ_{eff}) dépend de la valeur du rapport $\Sigma/\Sigma_{\text{sat}}$ où Σ_{sat} représente la densité de surface à la saturation. Pour de faibles valeurs du rapport $\Sigma/\Sigma_{\text{sat}}$, la densité efficace n'est que fonction du degré de polymérisation (poids moléculaire), tandis que pour des valeurs élevées cette densité dépend en plus du facteur d'interaction (χ) entre le copolymère et l'homopolymère. La rupture se produira dans la région présentant la plus faible densité.

Il est évident que le rôle du copolymère est de renforcer l'interface. Pour un mélange qui contient un copolymère, ayant un faible enchevêtrement entre le bloc du copolymère et l'homopolymère, (bas M_e) les copolymères blocs de bas poids moléculaire sont plus efficaces. Ces copolymères présentent deux avantages: ils favorisent l'augmentation de la densité de surface à l'interface et accélèrent la cinétique de

diffusion. Ces deux points nécessaires sont pour réaliser la séparation des chaînes du bloc de copolymère à l'interface.

En 1993, Kramer et al. ont étudié le mécanisme de rupture dans un système de PS/PVP avec un copolymère PS-PVP. Pour expliquer leurs résultats, ils utilisent les deux mécanismes "pull-out" et craquelures. Une présentation du schéma du mécanisme "pull-out" décrit par Xu et al. (1991) est présentée dans la figure 1.11.

À l'interface, il y a une limite supérieure de la contrainte au dessus de laquelle le mécanisme de déformation par craquelure peut avoir lieu, $\sigma = \sigma_{\text{craze}}$ (représentée par la ligne horizontale). Cette limite est indépendante de la densité de surface des chaînes. De même, la densité de surface est caractérisée par une limite supérieure, $\Sigma = \Sigma_{\text{sat}}$. Au-dessus de cette valeur l'interface devient saturée par les blocs du copolymère. Un ajout supplémentaire des chaînes de copolymère ne peut pas permettre une bonne organisation à l'interface, mais, peut favoriser la formation des micelles, et par conséquent, ne pas favoriser l'adhésion.

Dans leurs travaux sur le rôle du copolymère dans l'adhésion à l'interface, Char et al. (1993) ont rapporté des arguments semblables concernant les valeurs de G_c . Ils ont mis en évidence que, pour le système PMMA/PS renforcé avec un copolymère, la résistance de l'interface est influencée par l'organisation à l'interface du copolymère. Le taux d'organisation diminue avec l'augmentation du poids moléculaire. Et, de ce fait, les copolymères de haut poids moléculaire s'organisent plus difficilement à l'interface. Il y a un poids moléculaire optimal qui permet à un copolymère dibloc de permettre une bonne adhésion entre les phases.

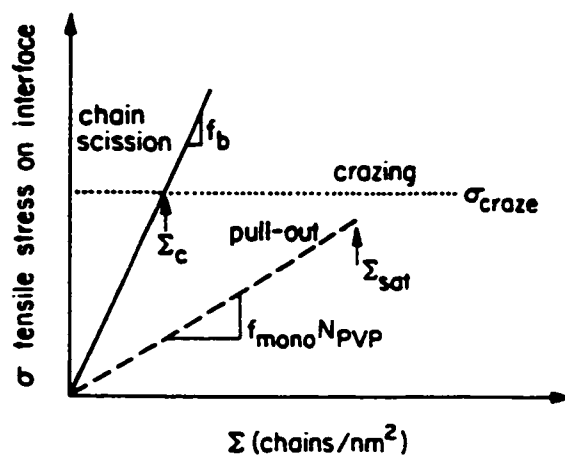


Figure 1. 11 Diagramme de région de rupture (Xu et al, 1991)

Dans ce travail, une étude morphologique sur l'efficacité des copolymères diblocs sur le mélange de polymères PS/EPR est reliée au comportement à l'impact et en traction. Les questions et les réponses qui en dérivent constituent le sujet des chapitres suivants.

CHAPITRE 2

PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES

2.1 Introduction

Précédé d'une présentation du système à étudier, ce chapitre est consacré à la présentation détaillée des procédures expérimentales en suivant l'évolution du système sous les aspects de la morphologie et des propriétés mécaniques.

2.2 Matériaux utilisés

Le système que nous avons étudié est constitué d'un mélange de deux polymères immiscibles auquel est ajouté l'agent interfacial, dont l'effet est relié à l'objectif de ce travail. L'agent interfacial, toujours un copolymère dibloc, agit en fonction de quelques paramètres. Les deux composantes du mélange étudié se trouvent dans un rapport de mélange de 80% (la matrice) et 20% (la phase dispersée).

La matrice est constituée de polystyrène et la phase dispersée de caoutchouc éthylène-propylène, (EPR), qui est un copolymère aléatoire constitué de 54% d'éthylène et 46% de propylène, a été fourni par Exxon Chemical (nom commercial: Vistalon V-504).

Le PS se présente sous forme des granules; son poids moléculaire est de 125,000 g/mol en nombre et de 275 400 g/mol en masse. Le EPR se présente sous forme de blocs

de caoutchouc; son poids moléculaire est de 69,000 g/mol en nombre et de 173,000g/mol en masse. Les propriétés des composantes du mélange sont présentées dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1 Propriétés de deux composantes: matrice et phase dispersée.

Matériau	Nom Commercial	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	Densité (g/mL)	T_g (°C)
PS	Styron D685	125,000	275,400	1.05	108
EPR	Vistalon V-504	69,000	173,000	0.85	-38

Les agents interfaciaux utilisés sont des copolymères diblocs de styrène butadiène hydrogéné, et le choix des copolymères a été fait selon trois critères:

- le poids moléculaire;
- la structure de copolymère;
- le contenu en styrène.

Trois agents interfaciaux ont été utilisés pour l'étude morphologique et pour la détermination des propriétés mécaniques.

En gardant presque la même quantité de styrène, l'utilisation de trois copolymères permet la variation du poids moléculaire (haut poids moléculaire et bas poids moléculaire) et aussi la variation de la structure: copolymère dibloc styrène/éthylène - butylène (S-EB) et copolymère dibloc styrène/éthylène - propylène (S-EP). Quelques propriétés caractéristiques des agents interfaciaux sont présentés au Tableau 2.2

Pour l'étude morphologique, la concentration de chaque agent interfacial a les valeurs suivantes: 2.5, 5, 10, 15, 20, 30%. Pour l'étude des propriétés mécaniques, la gamme des valeurs est presque la même: 2.5, 5, 10, 15, 20%.

Il est nécessaire de noter que toutes les concentrations utilisées dans ce travail sont exprimées en terme de fraction volumique. Pour l'agent interfacial, les concentrations sont exprimées en pourcentage masse/volume de la phase dispersée, c'est-à-dire, grammes d'agent interfacial par 100 ml d'EPR.

Tableau 2.2. Propriétés des agents interfaciaux.

Agent interfacial	Nom commercial	% PS	Poids moléculaire M_n (g/mol)
S-EB-1	CAP 4745	27	187,000
S-EB-2	CAP 4741	30	67,000
S-EP-1	KRATON G1702	27	140,000

2.3 Étude morphologique

2.3.1 Préparation des mélanges

Deux séries de mélanges ont été préparées; chacun des mélanges avait la même composition soit, 80% PS et 20% EPR. Deux agents interfaciaux ont été utilisés pour l'étude morphologique: le copolymère S-EB-1 ($M_n = 187,000$ g/mol) et le copolymère S-EP-1 ($M_n = 140,000$ g/mol). Les mélanges ont été préparés dans un mélangeur interne de

type Brabender Plasti-Corder équipé d'une chambre de fusion de 30 ml. Chaque mélange a été préparé en une seule étape de malaxage (les trois composantes du mélange ont été mélangées à sec à la température ambiante et ont été ensuite ajoutées simultanément dans la chambre de fusion). La température de mélange était de 200 °C, à la vitesse des rotors de cisaillement de 50 tr/min et le temps de mélange de 8 minutes. Pour éviter l'oxydation, un peu d'antioxydant Irganox 1010 de Ciba-Geigy a été ajouté. Une fois que le mélange a été obtenu, les échantillons étaient rapidement retirés de la chambre de fusion et refroidis dans l'eau fraîche.

2.3.2 Microscopie électronique à balayage

À partir de ces mélanges, les échantillons ont été préparés sous forme de blocs de 5 x 5 x 12 mm et découpés grâce à une scie. La préparation des échantillons pour l'étude microscopique a été faite à l'aide d'un microtome de marque Leica, modèle Jung R M 2065, équipé de couteaux de verre. La microtomie s'est faite en deux étapes, soit le dégrossissement par tranches de 8 à 10 microns et puis le polissage par tranches de 1 à 2 microns. Lors de la microtomie, les échantillons ont été maintenus à une température d'environ -100 °C, pour éviter la déformation plastique du EPR dont la température de transition vitreuse est de -38 °C. Cette précaution a été réalisée en utilisant de l'azote liquide. La surface ainsi préparée est plane et lisse et les particules de la phase dispersée ont été arrachées. Ceci permet une bonne observation de deux phases sur le microscope sans utiliser aucune technique de marquage des phases ou d'extraction de la phase dispersée.

Avant l'analyse par microscopie électronique à balayage, un dépôt d'or/palladium a été effectué en plaçant les échantillons sous vide dans un appareil d'électrodéposition. Le but de cette opération est de rendre les échantillons conducteurs et de les protéger de

la dégradation qui pourrait résulter du jet d'électrons à haute tension. Ensuite, les échantillons ont été observés et photographiés avec un microscope électronique à balayage de marque Jeol modèle 820 à une tension de 10kV. En fonction de la taille des particules, 10 à 12 photos à grossissement de 5 000 à 15 000 ont été prises pour chaque système.

2.3.3 Analyse d'image

Les micrographies obtenues à l'aide du microscope électronique à balayage n'offrent qu'une analyse qualitative de la taille des particules. La quantification de ces résultats est faite par l'analyse d'image, technique qui consiste à mesurer sur une micrographie la dimension des domaines visibles obtenus lors du polissage de l'échantillon. La méthode utilisée est semi-automatique. Elle a été développée par Favis et Chalifoux (1987). À l'aide d'une table digitalisante sur laquelle on place la micrographie et d'une souris munie d'un viseur avec lequel on trace le périmètre des particules sur la photo, les surfaces d'un domaine sont enregistrées par le logiciel pour calculer les paramètres statiques. Pour chaque mélange, 250-300 surfaces de particule de la phase dispersée ont été mesurées. À partir de ces données, il est possible de calculer le diamètre moyen en nombre (d_n) et le diamètre moyen en volume (d_v). Pour chaque mélange, nous avons utilisé 5-6 échantillons pour assurer la reproductibilité des résultats. L'incertitude sur la mesure du diamètre en volume est de 10% au maximum.

Lorsque les échantillons sont sectionnés, il y a deux facteurs qui interviennent et qui peuvent engendrer des erreurs aux valeurs moyennes du diamètre. Premièrement, il est peu probable que le couteau du microtome tranche toutes les particules à leur équateur. De plus, la probabilité de sectionner une grande sphère est supérieure à celle de sectionner une petite. Ceci conduit à une surévaluation des grands domaines. La

technique de correction utilisée dans ce travail a été développée par Saltikov (1967). Elle tient compte de ces deux facteurs.

2.4 Étude des propriétés mécaniques

L'importance pratique de la compatibilisation d'un mélange immiscible se retrouve dans le comportement mécanique. Les deux plus importants tests qui peuvent fournir des résultats dans ce sens sont: le test à l'impact et le test de traction. Les échantillons destinés à effectuer ces tests sont préparés par extrusion sur un extrudeuse bi-vis et moulés par injection.

Trois séries de mélange, qui correspondent aux trois agents interfaciaux, ont été préparées.

2.4.1 Préparation des échantillons

Chaque mélange a été préparé sur une extrudeuse bi-vis co-rotative Leistritz AG, modèle LSM 30.34, dont le rapport de longueur/diamètre (L/D) est de 28. La vitesse de rotation des vis était de 100 tr/min et la température de la filière était de 200°C. Toutes les trois composantes du mélange ont été prémélangées à sec et puis ajoutées dans l'extrudeuse.

Le matériau extrudé, une fois sorti de la filière, a été refroidi rapidement dans un bain d'eau et puis granulé.

2.4.2 Mise en forme des échantillons

Les échantillons utilisés pour le test à l'impact ont été moulés sous forme de plaques de 110 x 75 x 6 mm par injection. Les échantillons utilisés pour le test de traction ont été moulés sous forme de "dog-bones" de 85 x 9 x 3.11 mm. Le moulage par injection a été fait en utilisant une presse à injection de 80 tonnes de marque Battenfeld connectée à une interface Unilog 8 000. Les conditions d'opération sont présentées au Tableau 2.3.

Tableau 2.3: Conditions de mise en oeuvre du mélange par injection.

Condition de mise en oeuvre	Plaques	"dog-bones"
Profil de température(°C)	240/230/210/180	40/230/210/180
Température du moule	60	60
Pression d'injection(bar)	125	125
Vitesse d'injection (mm/s)	50	50
Vitesse de la vis (rpm)	40	40
Temps de maintien (s)	20	10
Pression de maintien (bar)	70	50
Quantité de dosage (metering stroke/mm)	75	43.5
Temps de refroidissement (s)	60	20

2.4.3 Résistance à l'impact

La résistance à l'impact a été déterminée pour les trois séries de mélanges en utilisant le test Charpy et le test Izod.

2.4.3.1 Test Charpy

Les plaques moulées par injection ont été coupées en barres de 50 x 10 x 6mm à l'aide d'une scie métallique. Chaque plaque a été coupée en 12 barres dans le sens de l'écoulement. Les échantillons ainsi obtenus ont été entaillés. La profondeur de l'entaille initiale a été variée sur une gamme de douze valeurs en suivant une variation de 20 - 80% de la largeur de l'échantillon. Premièrement, une pré-entaille a été effectuée à l'aide de la scie métallique, pour qu'après, l'entaille soit continuée à l'aide d'une lame de rasoir. Le test a été effectué sur une machine Monsanto Plastique Impact, à une vitesse d'impact de 2.5m/s. à la température ambiante et à une humidité relative de 50%. Après le test, pour chaque échantillon, la profondeur effective de l'entaille est mesurée à l'aide d'un microscope optique. Pour chaque mélange nous avons effectué deux séries d'essais.

2.4.3.2 Test Izod

Les plaques moulées par injection ont été coupées en barres de 60 x 12 x 6mm, à l'aide d'une scie métallique et puis entaillées(3.2 mm.) par une machine d'entaille standard (figure 2.1) selon la norme ASTM D-256 (méthode A). Pour chaque mélange, dix échantillons ont été testés sur une machine Custon Scientific Instruments modèle CS-137C, équipée d'un pendule de 542g.

La résistance au choc des échantillons non entaillés a aussi été effectuée en utilisant des échantillons de mêmes dimensions (méthode E de la norme ASTM D-256) sur la même machine munie d'un pendule de 923g. Les essais ont été effectués à la température ambiante ($23\pm 2^{\circ}\text{C}$) et à une humidité relative de 50%.

2.4.4 Test de traction

Les échantillons sous forme de “dog-bones” ont été soumis au test de traction sur une machine Instron Automated Material Testing System, Modèle 4306, à une vitesse de 10 mm/min. Cinq à six essais ont été effectués pour chaque mélange à la température ambiante.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus lors de deux études, la première morphologique et la deuxième mécanique. L'étude morphologique est présentée d'une part, par l'évaluation qualitative de la morphologie des mélanges et d'autre part, par une évaluation quantitative à l'aide de la courbe d'émulsification. Cette analyse est toujours reliée à l'utilisation de l'agent interfacial en étudiant plusieurs paramètres.

L'effet de la morphologie sur les propriétés mécaniques est présenté pour chaque système. La résistance à l'impact et le comportement en traction sont présentés en fonction de l'ajout de l'agent interfacial.

Dans la troisième partie, par la présentation au préalable de l'étude morphologique et de l'étude des propriétés mécaniques, une relation morphologie-propriétés mécaniques sera établie.

3.2 Étude morphologique

3.2.1 Effet de l'agent interfacial sur la taille des particules

L'efficacité de l'utilisation de deux agents interfaciaux de haut poids moléculaire est bien évidente par l'aspect qualitatif des micrographies qui présente l'évolution

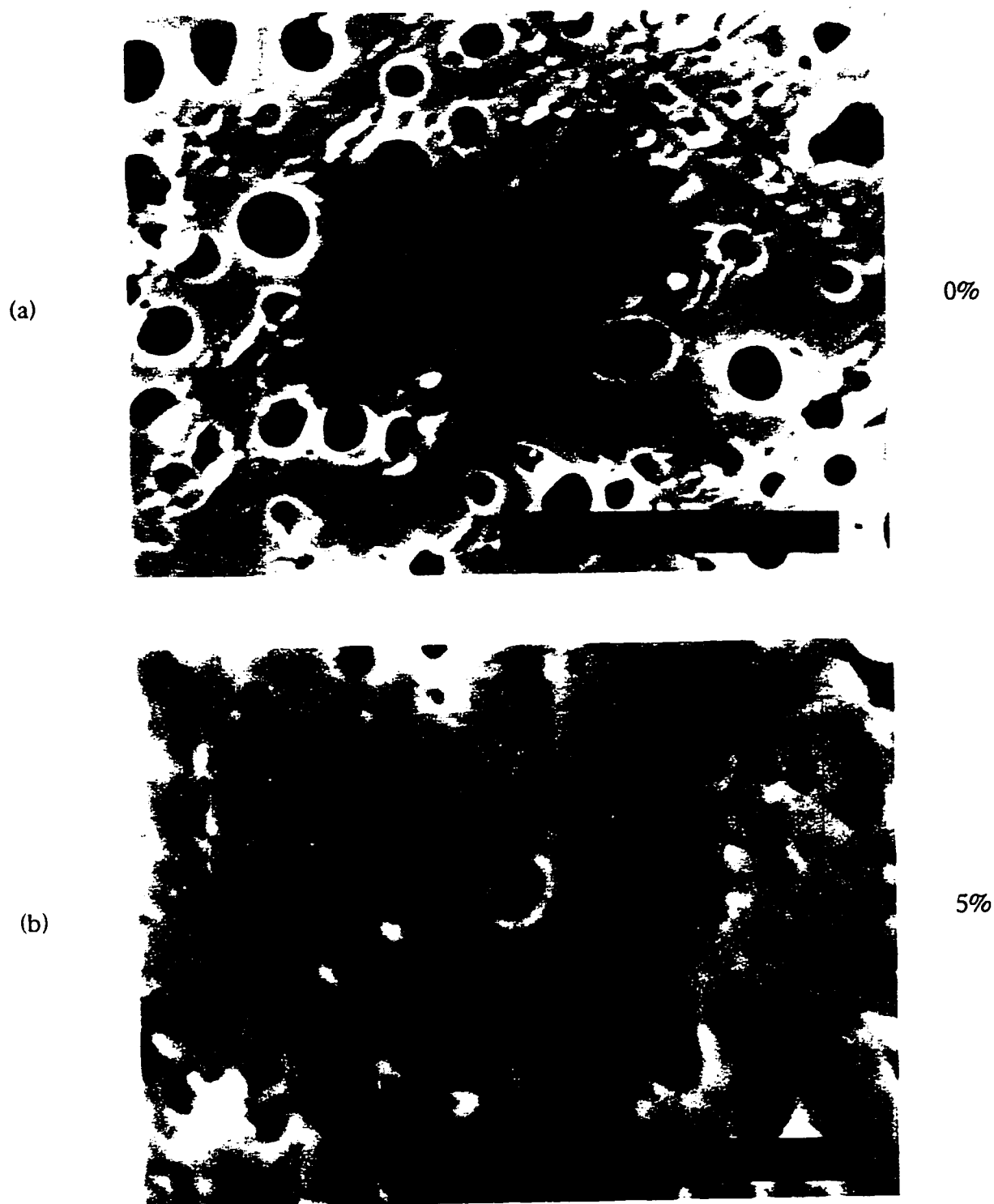


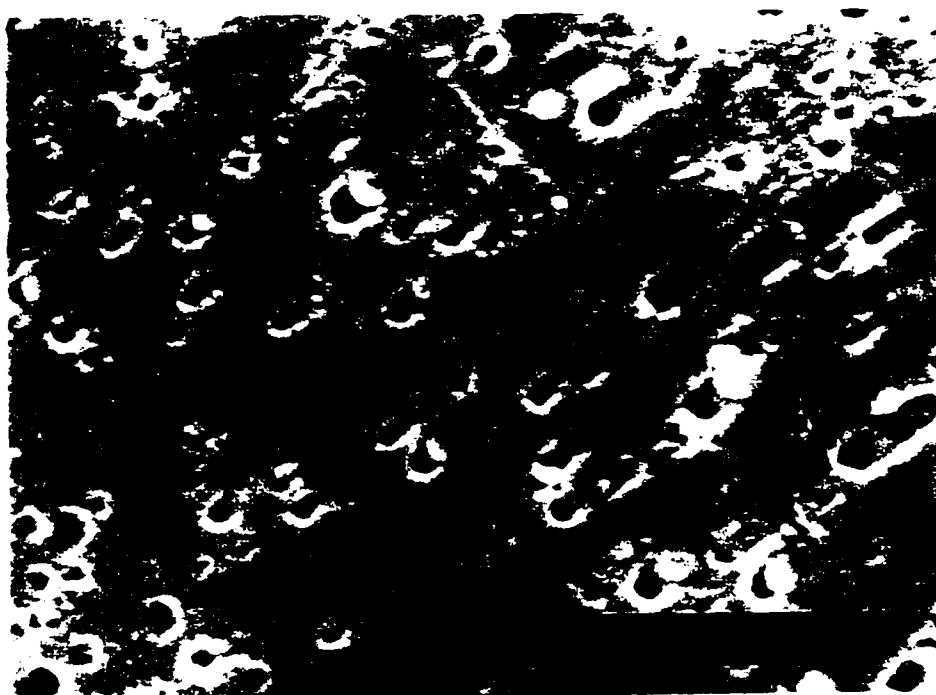
Figure 3.1 Micrographies des mélanges 80%PS/20%EPR à diverses concentrations d'agent interfacial S-EB-1: (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%; (d) 15%.

(c)



10%

(d)



15%

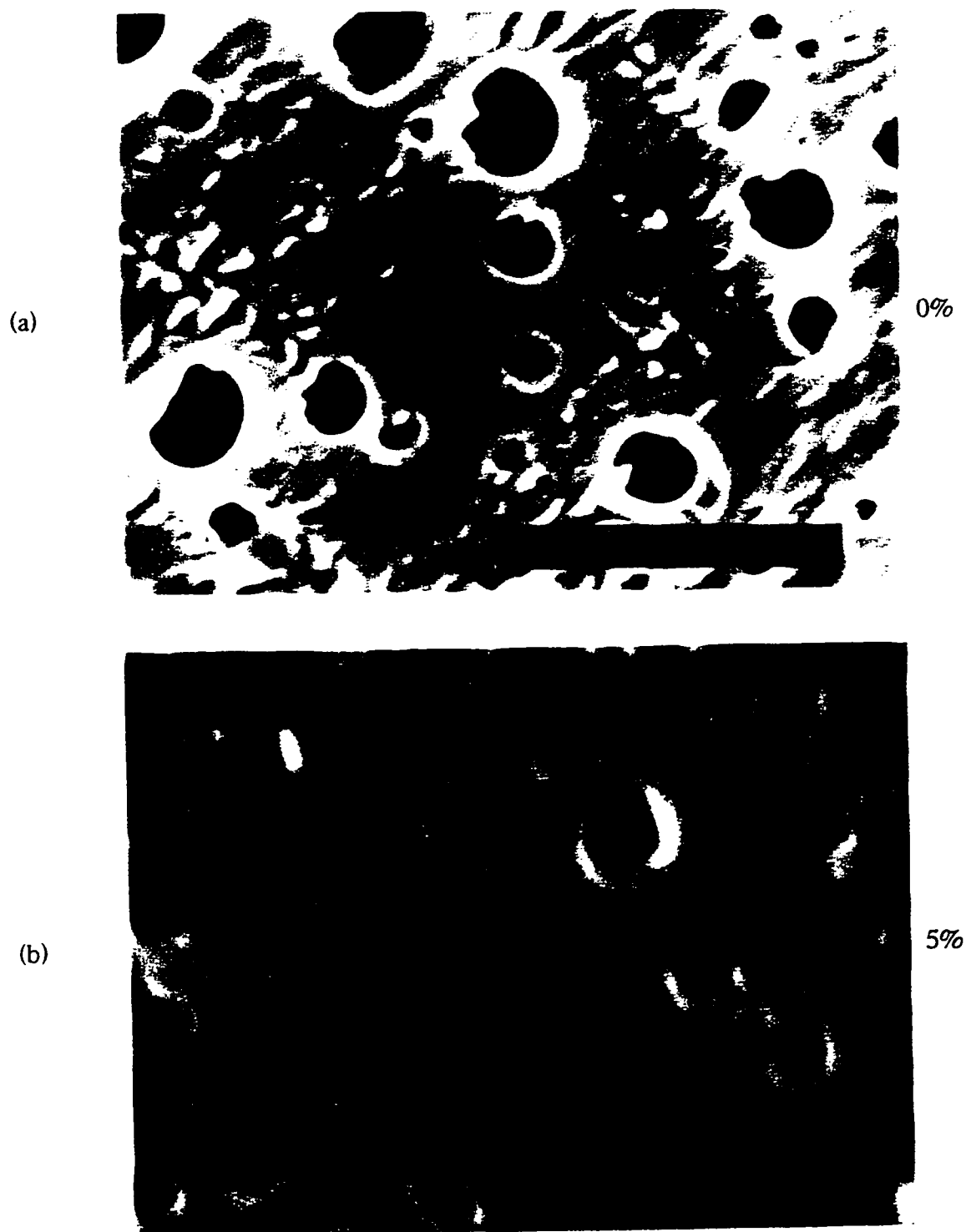


Figure 3.2 Micrographies des mélanges 80%PS/20%EPR à diverses concentrations d'agent interfacial S-Ep-1: (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%; (d) 15%.

(c)



10%

(d)



25%

morphologique de deux systèmes. On peut visualiser, dans la figure 3.1 (a, b, c, d), les trous de forme sphérique qui représentent les particules de la phase dispersée (après que la surface ait été microtomée, les particules d'EPR sont arrachées par le couteau en laissant leurs traces) dans le mélange PS/EPR compatibilisé avec le copolymère S-EB de haut poids moléculaire (CAP4745).

À la figure 3.2 (a, b, c, d), on observe aussi la diminution de la taille des particules dans le mélange PS/EPR compatibilisé avec le copolymère S-EP-1 (KRATON G1702).

L'évaluation quantitative de l'action de chaque agent interfacial est bien représentée à l'aide de la courbe d'émulsification. Elle présente la variation du diamètre moyen en volume et le diamètre moyen en nombre en fonction de la concentration de l'agent interfacial (toujours exprimé en pourcentage de poids par rapport à la fraction volumique de la phase dispersée).

À la figure 3.3, nous présentons la courbe d'émulsification pour le copolymère dibloc S-EP-1 (haut poids moléculaire). La forme de la courbe est caractérisée par une chute rapide de la dimension des particules jusqu'à la valeur de 10% en concentration de l'agent. Cette valeur représente la concentration critique. L'ajout de l'agent interfacial en proportions qui dépassent cette valeur ne change plus la morphologie, le système se trouvant dans l'état de quasi équilibre (Favis, 1993).

La présence de la troisième composante dans le système immiscible génère une diminution sensible de la taille de la phase dispersée. À l'équilibre, on obtient une valeur de $0.53 \mu\text{m}$ pour le diamètre moyen en volume (d_v) et de $0.41 \mu\text{m}$ pour le diamètre moyen en nombre (d_n). Sur le diamètre moyen en volume, il y a une diminution d'un facteur 5.

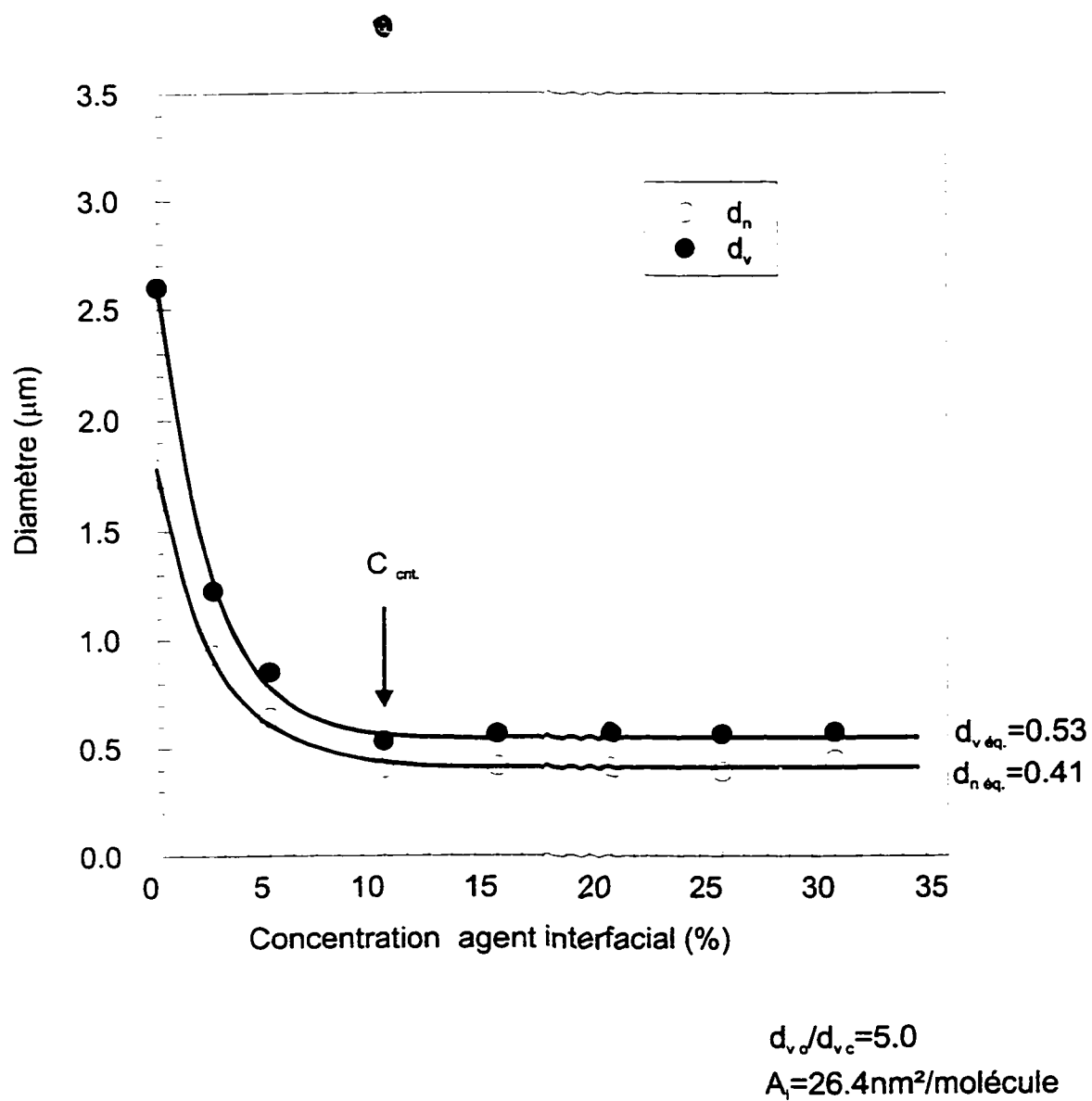


Figure 3.3 Courbe d'émulsification S-EP-1

On observe la même allure à la figure 3.4, qui représente la courbe d'émulsification pour le copolymère dibloc S-EB-1 (de haut poids moléculaire). Dans ce cas, l'état d'équilibre est atteint pour une concentration de 15% en agent interfacial mais la valeur du diamètre en volume reste la même: $d_v=0.53\mu\text{m}$.

Ces résultats confirment l'efficacité d'un copolymère dibloc de haut poids moléculaire sur la morphologie d'un mélange immiscible PS/EPR contenant 20% de phase dispersée.

Pour une analyse globale sur la capacité d'émulsification des copolymères diblocs, nous avons utilisé aussi les résultats obtenus dans des travaux précédents par Cigana et al. (1996). La courbe d'émulsification obtenue pour le copolymère dibloc S-EB-2 (bas poids moléculaire), montre une diminution de la taille des particules pour une concentration de l'agent interfacial de 20%. À la figure 3.5, pour chaque copolymère dibloc, nous avons observé une chute rapide du diamètre moyen en volume pour différentes valeurs de la concentration de l'agent interfacial.

3.2.2 Aire interfaciale occupée par molécule d'agent interfacial

Les courbes d'émulsification présentées ci-dessus (figure 3.5) fournissent des valeurs sur l'évolution de la taille des particules de la phase dispersée en fonction de l'agent interfacial utilisé et de la concentration.

En utilisant ces valeurs, on peut utiliser une autre approche qui exprime l'efficacité des agents interfaciaux soit l'aire interfaciale. Au tableau 3.1 sont présentées les valeurs obtenues pour les trois copolymères diblocs sur le mélange PS/EPR, dont le rapport de mélange est 80/20. Les étapes de ce calcul sont présentées à l'Annexe I.

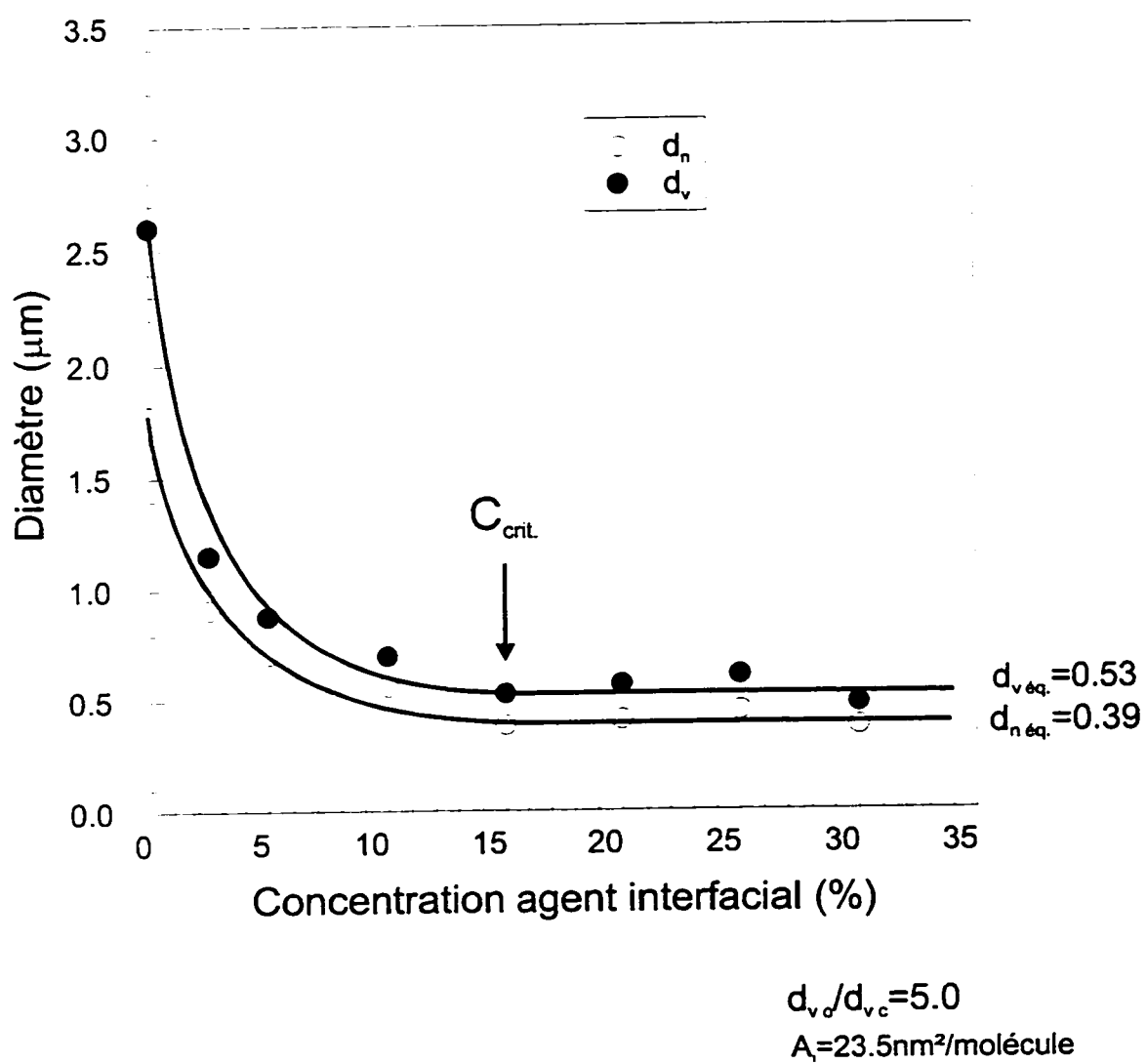


Figure 3.4 Courbe d'émulsification S-EB-1.

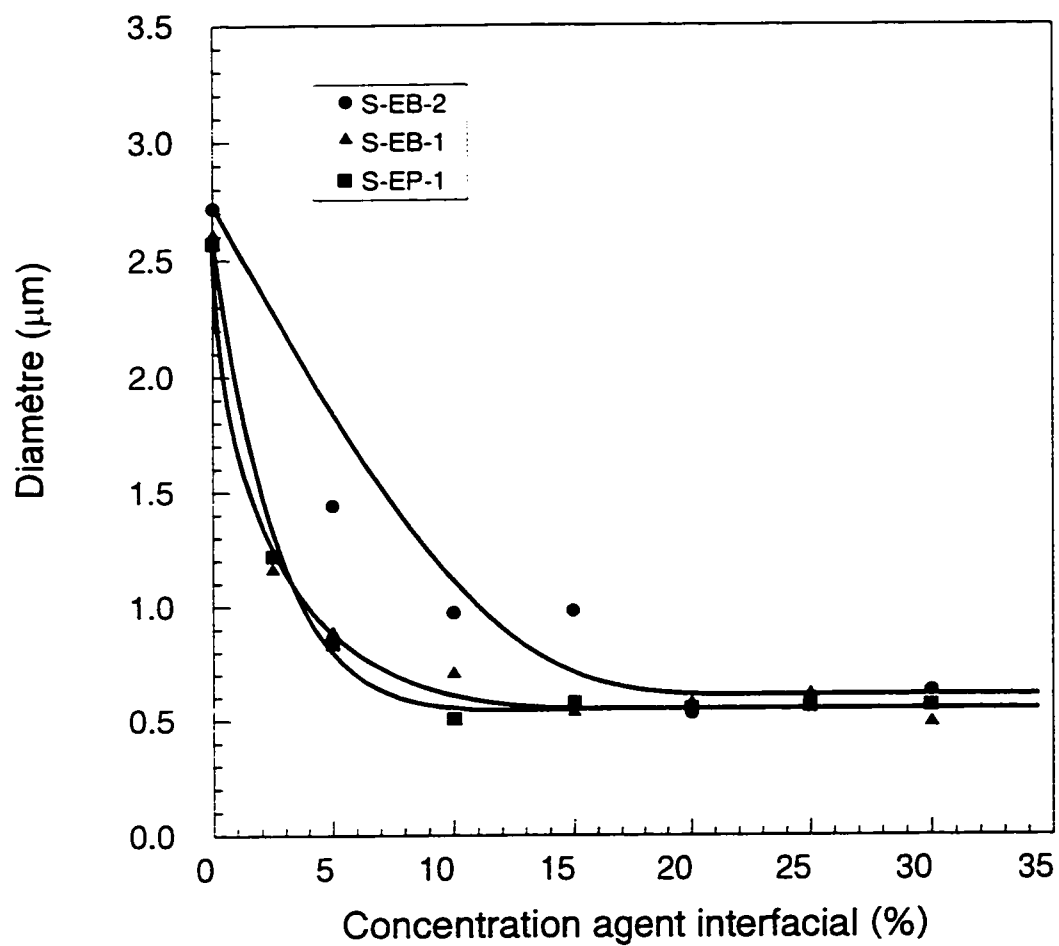


Figure 3.5 Courbes d'émulsification pour copolymères diblocs.

Dans l'analyse faite, on suppose que tout l'agent interfacial migre à l'interface. Cette hypothèse est bien confirmée par les résultats présentés au tableau 3.1. Un copolymère de haut poids moléculaire occupe une aire interfaciale plus grande; le copolymère S-EB-1 ($M_n=178,000\text{g/mol}$) occupe une aire interfaciale de $23.5\text{nm}^2/\text{molécule}$. Un comportement différent est observé pour le copolymère de type S-EP qui occupe une aire interfaciale plus grande que celle de type S-EB. Ce comportement peut être attribué à la structure chimique du copolymère.

Tableau 3.1 Aire interfaciale occupée par molécule d'agent interfacial.

Type d'agent interfacial	Masse molaire en nombre $M_n(\text{g/mol})$	Conc. critique (%)	Diamètre moyen en volume ($d_v \text{ eq}$)	Aire interfaciale occupée par molécule (nm^2)
S-EP-1	140,000	10	0.53	26.4
S-EB-1	187,000	15	0.53	23.5
*S-EB-2	67,000	20	0.63	5.6

*) Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Cigana et al., 1996.

La structure chimique du copolymère S-EP-1, caractérisée par la présence du bloc de styrène (-S) et d'éthylène - propylène (-EP), lui confère une identité chimique avec la matrice ainsi qu'avec la phase dispersée. Ceci permet une configuration plus étendue pour le copolymère à l'interface, ce qui augmente l'aire interfaciale qu'il occupe. Ces valeurs sont raisonnables par rapport aux poids moléculaires des copolymères. Dans les études classiques, pour le système acide stéarique et l'eau, l'aire interfaciale occupée par une molécule à l'interface est de 0.2nm^2 .

En 1986, dans leur travail sur l'action interfaciale des copolymères triblocs dans un système PE/EPBD, Fayt et al. (1986) ont rapporté une valeur de 2.6 nm^2 comme aire

interfaciale occupée par une molécule de copolymère. Il faut préciser que la saturation de l'interface n'est pas estimée par un calcul quantitatif et qu'ils ne font qu'une appréciation qualitative. Dans ces conditions, la concentration critique correspond à 10% basée sur le poids du mélange, ce qui signifie une concentration de 50% basée sur la phase dispersée.

En 1994, Favis a rapporté une valeur de 5nm^2 par molécule pour un système Nylon/polyoléfine compatibilisé avec un ionomère de type PE-CO-acide méthacrylique-CO-izobutylacrilate, dont le poids moléculaire était de $M_n=25,000$. L'estimation de l'aire est faite grâce aux données obtenues à l'aide de la courbe d'émulsification dans le cas d'un copolymère greffé (Favis, 1994).

Il est confirmé donc, que à partir de la concentration critique obtenue par la courbe d'émulsification, l'aire interfaciale occupée par une molécule de copolymère dibloc est reliée à la saturation interfaciale, et sa grandeur est en relation directe avec la masse moléculaire du copolymère.

3.2.3 Effet de la composition de l'agent interfacial

L'architecture de l'agent interfacial ne constitue pas une variable dans ce travail. Les agents émulsifiants utilisés sont des copolymères diblocs, dont le contenu en styrène est de 30%. Même si leur structure est asymétrique, l'activité interfaciale s'est montrée assez efficace.

En 1998, Leibler a stipulé qu'un copolymère avec une structure symétrique est plus efficace qu'un copolymère avec une structure asymétrique (Leibler, 1988).

D'autre part, Noolandi et Hong (1982) ont démontré l'efficacité d'un copolymère dibloc par rapport à un copolymère tribloc, par des arguments thermodynamiques.

Vilgis et Noolandi (1990) ont démontré l'importance de la longueur des blocs contenus dans une molécule de copolymère dans la réduction de la tension interfaciale.

Ce travail met en évidence l'efficacité des copolymères diblocs de hauts poids moléculaires. Les résultats obtenus par l'étude de la morphologie de ce travail appuient les arguments thermodynamiques présentés ci-dessus. Les deux copolymères diblocs purs de hauts poids moléculaires manifestent une action émulsifiante qui se retrouve dans les deux courbes d'émulsification.

La concentration critique est de 10% pour le copolymère S-EP-1 et de 15% pour le copolymère S-EB-1. De plus, les valeurs de l'aire interfaciale occupée par molécule sont assez élevées, de 26.4nm^2 et 23.5 nm^2 , respectivement. Ceci reflète une bonne migration des agents à l'interface. La présence du bloc EP dans le copolymère S-EP-1 confère une affinité spéciale dans la tendance de migration du copolymère vers la phase dispersée, ce qui explique la valeur de la concentration critique plus basse.

3.2.4 Effet de la masse moléculaire de l'agent interfacial

Comme les deux agents étudiés ont des hauts poids moléculaires, les résultats obtenus dans ce travail démontrent l'efficacité des copolymères diblocs de haut poids moléculaire. On arrive à une réduction importante de la taille des particules de la phase dispersée, telle qu'elle est exprimée par le diamètre moyen en volume et aussi par le diamètre moyen en nombre. Pour les deux cas, à l'équilibre, on obtient une valeur de 0.53

μm pour le d_v et de $0.4\mu\text{m}$ pour le d_n . On observe une réduction importante d'un facteur 5 sur l'évolution du d_v .

En utilisant les résultats obtenus par Cigana et al. (1996) on peut arriver à une vue d'ensemble sur l'action émulsifiante des copolymères diblocs. Dans la figure 3.5, on observe l'effet dû au poids moléculaire. Les valeurs différentes obtenues pour la concentration critique, pour la taille des particules et pour l'aire interfaciale expriment directement l'effet du poids moléculaire.

Un copolymère de haut poids moléculaire atteint plus rapidement la concentration critique, dû au fait qu'il arrive à occuper une surface plus grande à l'interface. En revanche, pour un copolymère de bas poids moléculaire, la même surface est occupée par un nombre de molécules plus grand. Ce dernier arrive à saturer l'interface à une concentration critique plus grande (20%).

Cette différence se retrouve aussi dans l'analyse de l'aire interfaciale occupée par une molécule présentée dans le tableau 3.1. Une molécule de copolymère de haut poids moléculaire occupe une aire interfaciale de 26.4 ou 23.5 alors qu'une molécule de copolymère de bas poids moléculaire n'occupe que 5.6nm^2 . Même au niveau de la réduction de la taille des particules, on observe l'effet de la masse moléculaire. Un copolymère de haut poids moléculaire entraîne une réduction d'un facteur 5 et un copolymère de bas poids moléculaire d'un facteur d'environ 4. Une analyse globale nous permet de relier l'effet d'émulsification d'un copolymère dibloc à sa masse moléculaire. Tous les résultats montrent que l'efficacité d'un copolymère dibloc est augmentée par sa masse moléculaire.

En apparence, le copolymère S-EP-1 dont la masse moléculaire est de 140,000g semble occuper une aire interfaciale plus grande ($26\text{nm}^2/\text{molécule}$) que le copolymère S-

EB-1, qui occupe que $23.5\text{nm}^2/\text{molécule}$ pour une masse moléculaire de 187,000g. En réalité, la différence est beaucoup plus grande. Ceci ne représente pas une déviation de la règle. L'influence de la structure chimique du copolymère S-EP-1, présentée dans la section précédente, explique ce comportement. Normalement, un copolymère avec un poids moléculaire de 140,000g/mol devrait occuper une aire interfaciale de $17.6\text{nm}^2/\text{molécule}$ et atteindre une concentration critique de 15% ou même plus grande. En fait, le copolymère S-EP-1 arrive à saturer l'interface à une concentration de 10% quand une molécule occupe une aire de 26nm^2 à l'interface. Avec cette précision, ce qui en apparence semble être une petite différence de 3nm^2 , est en réalité une augmentation de 50% de l'aire interfaciale.

La valeur plus grande de l'aire interfaciale occupée par la molécule de copolymère S-EP-1, par rapport à celle du copolymère S-EB-1, est expliquée par la structure chimique du copolymère S-EP. L'affinité chimique que manifeste le copolymère S-EP-1 avec la matrice (par le bloc -S) et pour la phase dispersée (par le bloc -EP), favorise une configuration plus étendue à l'interface, ce qui augmente la capacité d'émulsification.

Ce comportement nous permet de conclure que la structure chimique du copolymère dibloc joue un rôle déterminant dans la capacité d'émulsification du copolymère dibloc.

On peut émettre une autre explication basée sur l'hypothèse faite par Noolandi et al. (1982). L'efficacité du poids moléculaire d'un copolymère est reliée à la longueur de la chaîne. Plus les chaînes des copolymères sont longues, plus que leur capacité d'abaisser l'enthalpie du système augmente. Cependant, elles devraient être assez courtes pour empêcher le phénomène de formation de micelles. La tendance à former des micelles est fortement augmentée par la longueur des chaînes.

Dans ce travail, le copolymère S-EB-1, qui a une masse moléculaire de 187.000g/mole, a des chaînes plus longues que S-EP-2 qui est caractérisé par une masse moléculaire de 140.000g/mole. Mais, dans ces conditions, la formation des micelles devrait avoir comme conséquence une réduction beaucoup plus importante sur l'aire interfaciale. La différence entre l'aire interfaciale de 23.5nm^2 qu'occupe une molécule de copolymère S-EB-1 et de 26.4nm^2 , celle qui correspond à une molécule S-EP-2, n'est pas assez importante pour qu'on puisse faire cette supposition.

Cela nous permet de conclure que la structure chimique des copolymères est un paramètre important qui contrôle l'activité interfaciale des copolymères diblocs. La présence dans la molécule des segments du copolymère qui s'identifient chimiquement avec les deux phases, favorise les interactions à l'interface en augmentant la capacité d'émulsification. C'est plutôt l'affinité du bloc EP qui intervient dans cette situation.

L'action de l'agent interfacial peut aussi être observée à figure 3.6, qui donne une idée de la dispersité des particules de la phase dispersée (d_v/d_n). Une dispersion uniforme est obtenue par l'ajout de deux copolymères de haut poids moléculaire. L'effet du poids moléculaire sur la dispersion des particules est évident; il y a une différence importante entre la dispersité obtenue par l'ajout d'un copolymère de haut poids moléculaire et celle obtenue par un copolymère de bas poids moléculaire.

3.2.5 Comparaison de l'efficacité des copolymères diblocs et triblocs

Tout d'abord, il faut préciser que ce travail est une continuation des travaux précédents effectués par Matos et al.(1995) et Cigana et al. (1994, 1997) sur le système immiscible PS/EPR. Plusieurs paramètres ont été considérés dans leurs études pour répondre aux questions concernant la technique de compatibilisation. Les deux ont utilisé

des copolymères triblocs mais pour des systèmes différents: 90/10 dans le cas des travaux de Matos et al. et 80/20 dans le cas des travaux de Cigana et al.

Nous allons aborder chaque variable étudiée, suivant toujours le rapport dibloc/tribloc. Dans ce but, on utilise les valeurs calculées à partir des courbes d'émulsification obtenues pour chaque copolymère.

Tous les résultats dibloc/tribloc sont présentés au Tableau 3.2

Ce tableau, donnant les valeurs de la capacité d'émulsification des copolymères diblocs et triblocs, permet d'observer une évolution de la morphologie du système binaire - PS/EPR. Sous l'action de la troisième composante, la morphologie du système change à cause de l'effet produit par chacun des paramètres.

Une précision importante devrait être faite sur ces données. Malgré l'effet d'émulsification manifesté par les copolymères triblocs, Cigana et al. (1997) ont rapporté des aires interfaciales réduites pour le cas du système PS/EPR, dont la composition est de 80/20. Ces résultats ont été expliqués par la tendance des copolymères à former des micelles. Les valeurs de 4.6nm^2 et de 7.9nm^2 , qui correspondent aux aires interfaciales occupées par les molécules des triblocs, n'expriment pas l'intégralité de la surface des copolymères à l'interface. À cause de la formation des micelles (phénomène présent dans le système à une concentration de 20%) le copolymère est perdu dans une des deux phases.

D'autre part, pour le système PS/EPR (90/10), Matos et al. (1996) ont rapporté des valeurs élevées pour les aires interfaciales de $13\text{nm}^2/\text{molécule}$ pour le copolymère S-EB-S-2 et de $45\text{nm}^2/\text{molécule}$ pour le S-EB-S-3. De plus, la diminution de la taille est assez importante; le diamètre moyen en volume est $d_v = 0.35\mu\text{m}$

Tableau 3.2 Copolymère dibloc/tribloc capacité d'émulsification.

Type d'agent interfac.	Contenu en PS (%)	Masse molécul. M_n (g/mol)	Conc. critiq.	Diam. moyen volume d_v (μm)	Diam. moyen nombre d_n (μm)	d_{vo}/d_{vc}	Aire interfac. occupée par mol. (nm^2)
* Dibloc S-EB-2	30	67,000	20	0.63	0.38	3.8	5.6
Dibloc S-EB-1	26	187,000	15	0.53	0.39	3.05	23.5
Dibloc S-EP-1	27	140,000	10	0.53	0.41	5.05	26.4
**) Tribloc S-EB-S2	29	50,000	15	0.30	0.24	3.0	13
**) Tribloc S-EB-S3	29	174,000	15	0.34	0.32	2.7	45
***) Tribloc S-EB-S2	29	50,000	20	0.55		5.	4.6
***) Tribloc S-EB-S3	29	174,000	20	1.10		2.5	7.9

*) (Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Cigana et al., 1996)

**) Polymer, Matos et al., 1995

***) Macromolecule, Cigana et al., 1997

Pour toutes les raisons présentées ci-dessus, on utilise le système 90/10 où les valeurs obtenues expriment l'intégralité de la surface du copolymère à l'interface.

Il est bien évident que les copolymères triblocs ont une capacité d'émulsification très élevée. Leur efficacité se manifeste par la diminution de la taille des particules ($d_v = 0.35 \mu\text{m}$ par rapport à $0.53 \div 0.63 \mu\text{m}$ dans le cas des diblocs), les valeurs élevées de leurs aires interfaciales exprimant une bonne localisation à l'interface.

Cette analyse dénote la supériorité de l'efficacité des copolymères triblocs par rapport aux copolymères diblocs.

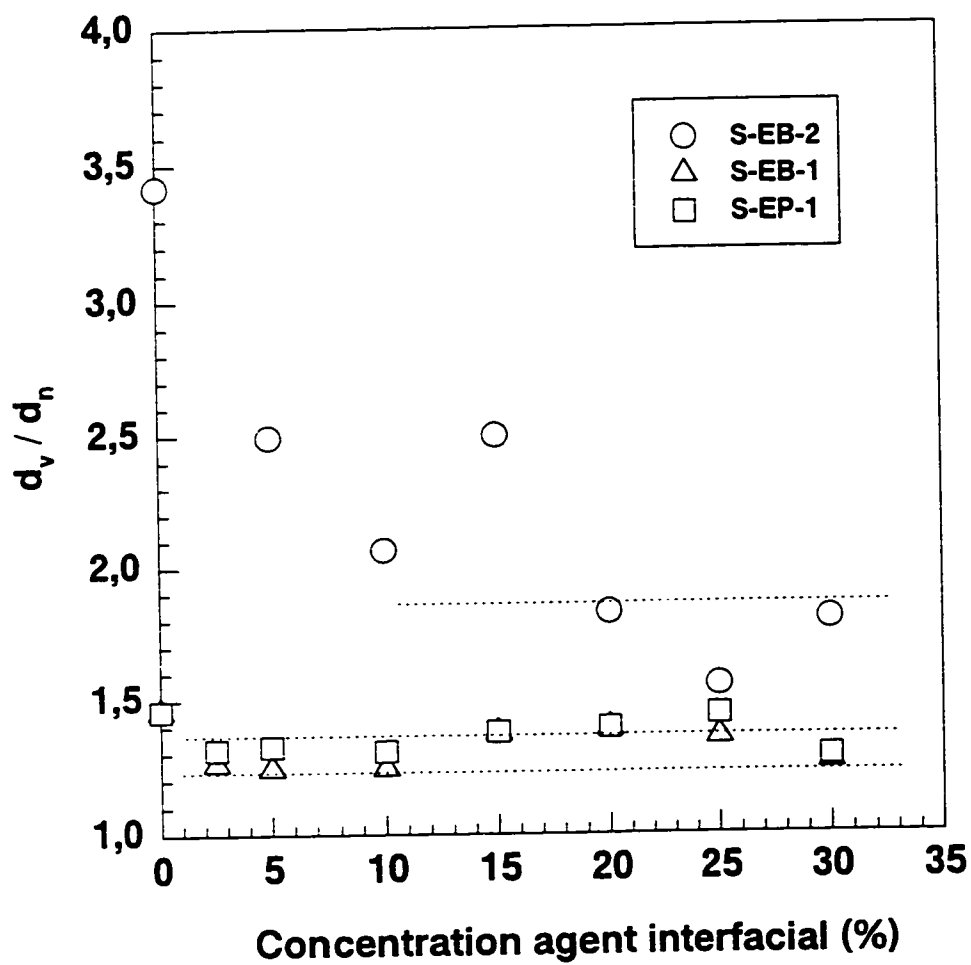


Figure 3.6 Effet de la concentration d'agent interfacial sur la polydispersité (d_v/d_n) pour les mélanges compatibilisés avec des copolymères diblocs.

La comparaison n'est pas toujours valable pour le système 80/20. Dans ce cas, on devrait prendre en compte la formation des micelles. Nous concluons, après une analyse approfondie, que le copolymère tribloc manifeste une activité interfaciale supérieure dans certaines conditions.

L'efficacité du tribloc est plus évidente par rapport à celle d'un dibloc. Ceci est valable si on reste dans le domaine des copolymères de bas poids moléculaire. Même si on observe la même valeur de concentration critique (20%), l'aire interfaciale occupée semble être plus grande si les calculs sont faits pour la même valeur de la masse molaire (pour le cas du dibloc S-EB-2, $M_n=50,000$ g, une molécule occuperait 3.9 nm^2).

La supériorité de l'efficacité du tribloc par rapport à un dibloc est aussi mise en évidence par l'effet de l'agent sur la taille des particules de la phase dispersée. Si on reste dans le domaine des bas poids moléculaires, on observe alors que le copolymère tribloc de masse moléculaire plus petite (S-EB-S-2) produit une diminution plus importante de la taille des particules. La taille des particules est de $0.30 \text{ }\mu\text{m}$ pour le système compatibilisé avec le copolymère tribloc.

L'efficacité du copolymère tribloc par rapport au copolymère dibloc est explicable et soutenue par la structure du tribloc. Sa molécule, qui est constituée de deux blocs de styrène et un bloc central d'éthylène-butylène, occupe une surface plus grande qu'une molécule de dibloc (S-EB), qui ne comporte qu'un seul bloc de styrène (figure 3.7).

Si maintenant on suit l'efficacité des copolymères diblocs/triblocs dans le domaine des hauts poids moléculaire, on observe des résultats très différents qui montre la faible efficacité du tribloc (tableau 3.2).

À la concentration critique, qui est atteinte à 20% (par rapport à 15% pour le dibloc), on observe une diminution de la taille qui correspond à un facteur de 2.5 ($d_v=1.1$) par rapport à un dibloc où il est égal à 5 (figure 3.8). Ceci est probable à cause de l'aire moléculaire réduite qu'occupe le tribloc à l'interface. Seulement une perte importante d'agent dans la matrice ou dans la phase dispersée peut justifier la valeur assez réduite de l'aire moléculaire interfaciale ($7.9 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ pour tribloc et $23.5 \text{ nm}^2/\text{molécule}$, pour le dibloc). Ceci peut s'expliquer par la formation des micelles qui empêchent la migration à l'interface de l'agent tribloc et donc, qui diminue l'efficacité du tribloc. Si ce phénomène n'intervenait pas, une molécule de tribloc occuperait une aire plus importante.

Ces résultats confirment les arguments thermodynamiques de Noolandi. Il soutient que, lors de l'utilisation des copolymères comme agents interfaciaux, il est très important de choisir l'émulsifiant en tenant compte de deux facteurs: le type (l'architecture, la composition et la structure) et le poids moléculaire de l'agent (Noolandi, 1986).

Dans ces conditions, il semble que les suppositions faites par Fayt et al.(1982) soit controversées. Ils ont observé la supériorité des copolymères diblocs par rapport au triblocs.

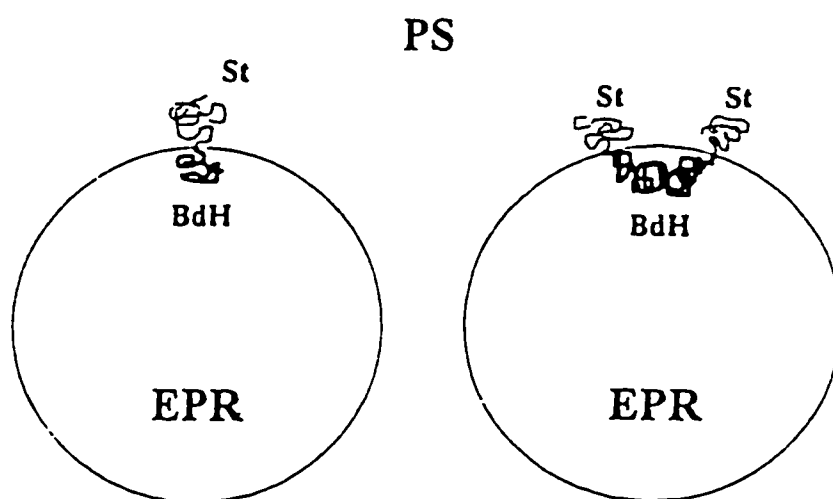


Figure 3.7 Conformation des copolymères diblocs et triblocs à l'interface
(Cigana et al., 1996)

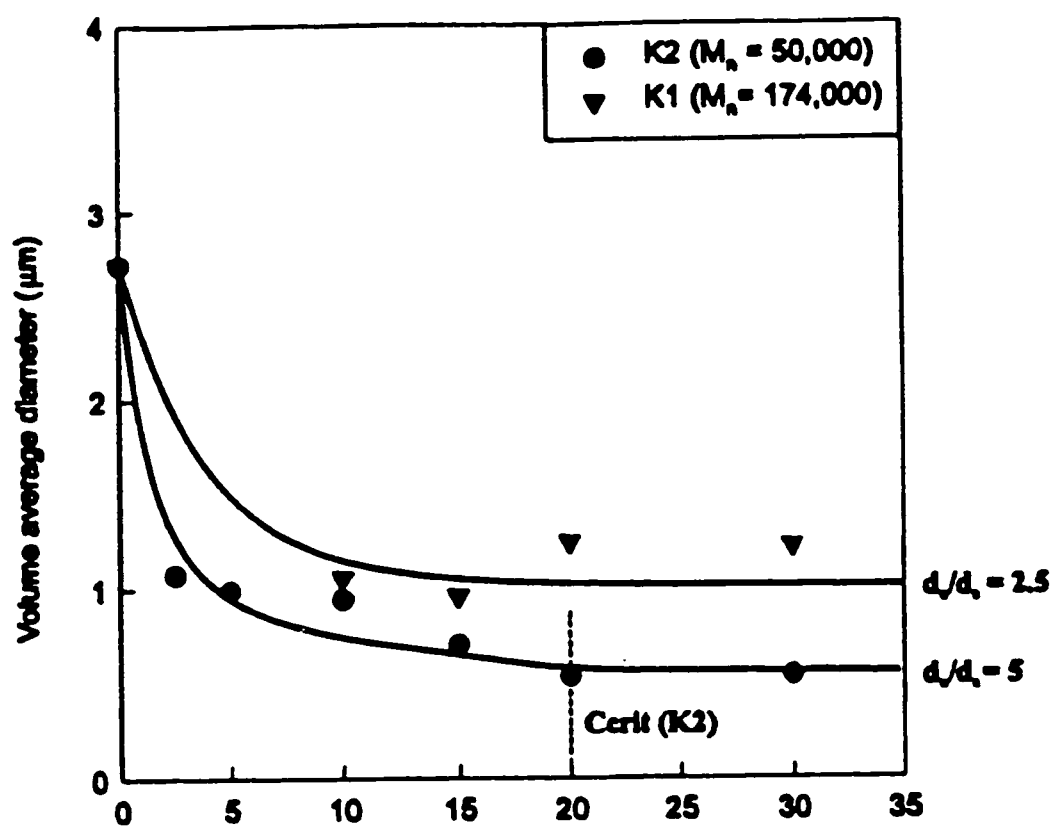


Figure 3.8 Courbes d'émulsifications - copolymères triblocs:
S-EB-S-2 (K2), S-EB-S-3 (K1) (Cigana et al., 1997)

3.3 Propriétés mécaniques

3.3.1 Amélioration des propriétés mécaniques - Effet de l'action de l'agent interfacial

Les propriétés mécaniques des mélanges de polymères sont contrôlées par deux paramètres importants: la taille et la forme des particules et l'adhésion interfaciale. À l'échelle macroscopique le copolymère apporte une amélioration au comportement du mélange. Cet effet est mis en évidence par l'étude de la réponse mécanique du système. Deux caractéristiques sont évaluées dans ce travail: la résistance à l'impact et le comportement en traction.

Pour un mélange dont la matrice est fragile et la phase dispersée est une composante caoutchouteuse, il est prévisible d'obtenir une amélioration de la résistance mécanique. Cet effet est expliqué par le rôle que joue la phase dispersée, qui concentre les contraintes autour de ses particules.

Pour que l'amélioration soit meilleure, deux facteurs doivent être contrôlés: une dispersion fine pour les particules dispersée et une bonne adhésion entre la matrice et les particules de la phase dispersée. L'obtention de ces deux conditions est rendue possible par l'ajout d'un copolymère dibloc. Sa capacité d'amélioration est reliée à la structure, à sa composition et au poids moléculaire.

Dans ce sens, trois copolymères diblocs ont été expérimentés dans les tests d'impact et de traction. Ceci permet d'étudier l'influence du poids moléculaire et de la composition dans l'amélioration de la résistance du mélange. Le rôle du copolymère a été évalué à l'aide des valeurs obtenues pour différentes caractéristiques est en fonction de la concentration du copolymère dans le mélange.

3.3.2 Résistance à l'impact: le test Izod et le test Charpy

Le comportement à l'impact a été étudié par deux techniques: le test Izod et le test Charpy. Les deux tests offrent la possibilité de faire une analyse qualitative du comportement à l'impact.

Il y a deux techniques qui permettent une appréciation qualitative (visuellement) sur le comportement d'un matériau pendant le test à l'impact. La première est liée au comportement de l'échantillon pendant l'essai. Dans le cas d'une rupture fragile, qui se fait d'une manière instable, l'énergie absorbée par l'échantillon est celle emmagasinée en mode élastique. Pendant la rupture, seulement une partie de cette énergie élastique est dissipée suivant la surface de rupture. La partie qui reste est transformée en énergie cinétique. Après la rupture, l'échantillon se brise en deux parties.

Après la rupture, un échantillon ductile est brisé en deux parties qui restent liées par un ligament mince. Ce comportement est expliqué par la propagation de la rupture. Dans ce cas, la rupture se propage d'une manière stable avec une alimentation continue d'énergie du marteau à l'échantillon. Les deux parties sont poussées par le marteau à une vitesse beaucoup plus petite.

La deuxième technique est liée à l'aspect de la surface de rupture. Après une rupture dont la propagation est instable, la surface de rupture est rugueuse à cause des branches. Les surfaces obtenues après une rupture qui suit une propagation stable sont caractérisées par l'effet de blanchissement. Cela s'explique par la réflexion de la lumière produite par la formation des craquelures (Bucknal, 1977).

Le test Izod a été effectué sur des échantillons sans entaille et avec entaille. Les résultats obtenus sont présentés aux Tableau 3.3 et 3.4. La résistance à la rupture est

mesurée par l'intermédiaire de l'énergie, U . Pour chaque copolymère, on observe une amélioration par rapport au mélange non compatibilisé, ce qui explique l'efficacité du copolymère sur la morphologie du mélange et donc sur les propriétés mécaniques.

Tableau 3.3 Énergie de rupture - test IZOD non entaillé

Concentration (%)	S-EB-2 U(J/mm)	S-EB-1 U(J/mm)	S-EP-1 U(J/mm)
0	0.039±0.001	0.039±0.001	0.039±0.001
2.5	0.045±0.001	0.041±0.001	0.042±0.010
5	0.053±0.010	0.047±0.006	0.052±0.010
10	0.070±0.020	0.057±0.009	0.057±0.009
15	0.094±0.020	0.058±0.001	0.062±0.020
20	0.143±0.020	0.076±0.010	0.071±0.010
30	0.168±0.030	0.081±0.020	0.076±0.010

Une meilleure image de cette amélioration est présentée aux figures 3.9 et 3.10 qui mettent en évidence l'augmentation de l'énergie de rupture du mélange en fonction de la concentration de l'agent interfacial. Cette augmentation est d'un facteur 4 pour le copolymère dibloc S-EB-2 (bas poids moléculaire). Pour les deux copolymères de haut poids moléculaire S-EB-1 et S-EP-1, l'augmentation n'est pas importante.

Tableau 3.4 Énergie de rupture - test IZOD entaillé

Concentration (%)	S-EB-2 U(J/mm)	S-EB-1 U(J/mm)	S-EP-1 U(J/mm)
0	0.0096±0.001	0.0096±0.001	0.0096±0.002
2.5	0.0114±0.002	0.0101±0.002	0.0138±0.003
5	0.0149±0.003	0.0141±0.003	0.0141±0.004
10	0.0177±0.002	0.0164±0.004	0.0165±0.002
15	0.0215±0.006	0.0215±0.005	0.0175±0.002
20	0.0335±0.010	0.0221±0.003	0.0176±0.002
30	0.0409±0.010	0.0269±0.003	0.0253±0.004

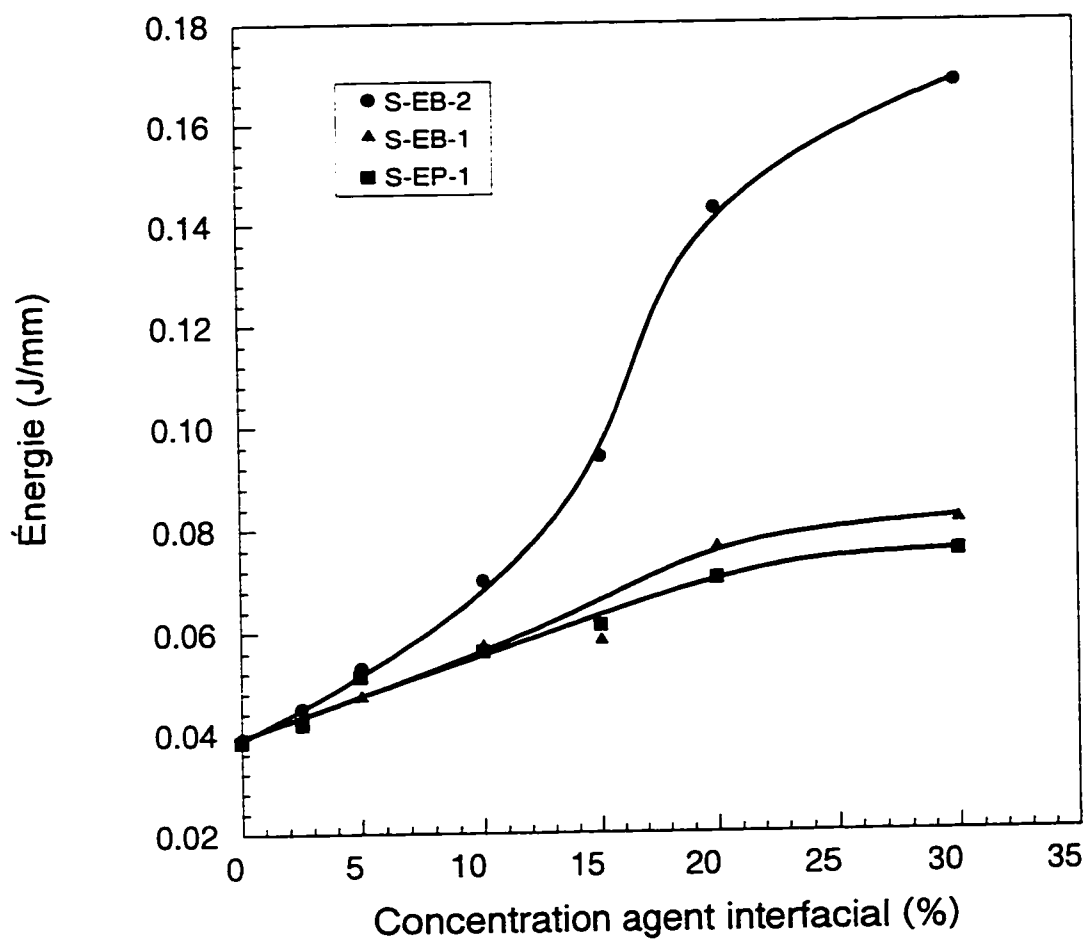


Figure 3.9 Énergie d'impact - test Izod (non entaillé) pour les mélanges PS/EPR 80/20 compatibilisés avec des copolymères diblocs

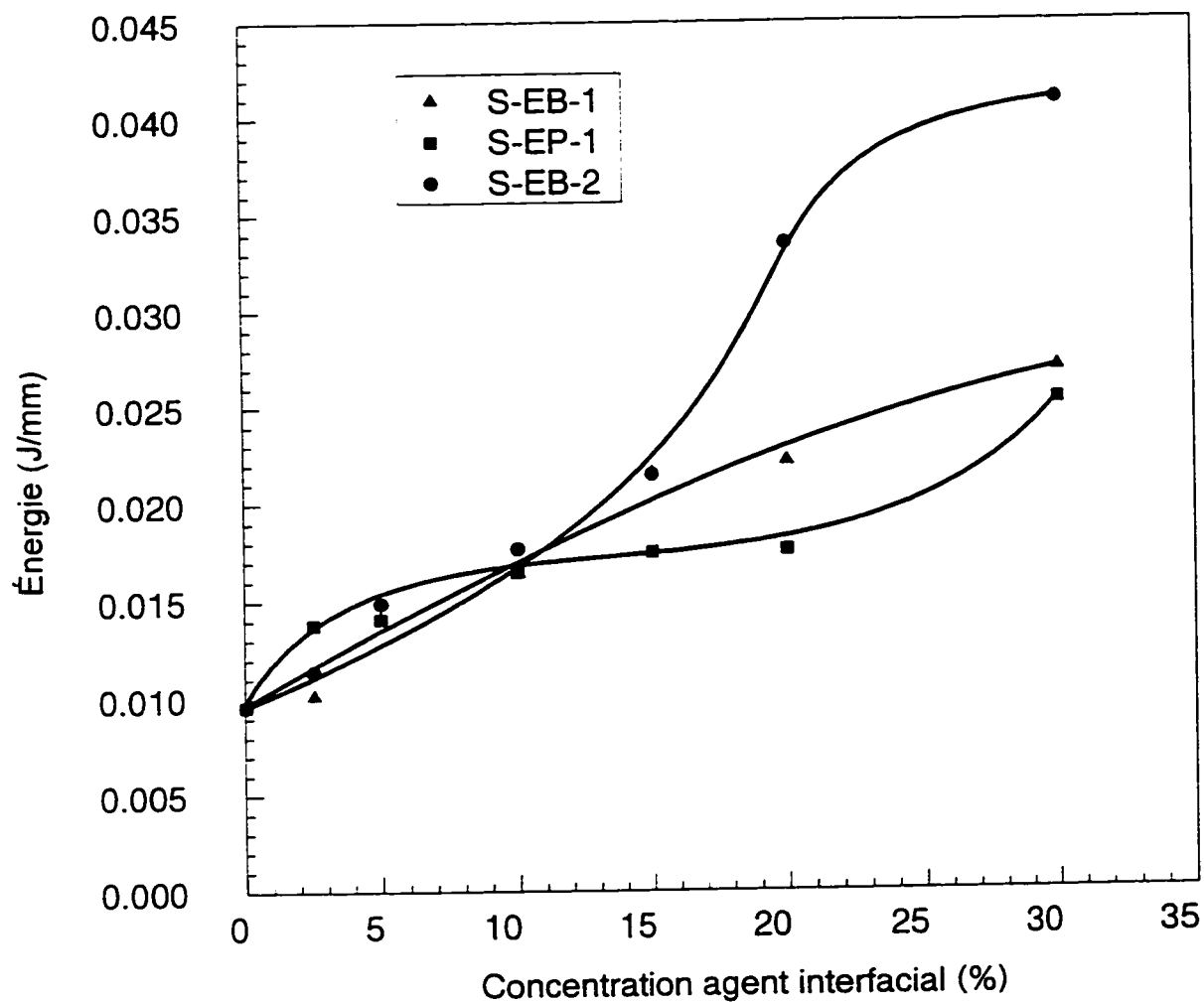


Figure 3.10 Énergie d'impact - test Izod (entaillé) pour des mélanges PS/EPR 80/20 compatibilisé avec des copolymères diblocs

Le test Charpy a été aussi effectué pour les mélanges contenant les trois copolymères afin de mieux suivre le comportement à l'impact. Dans ce cas, les échantillons ont été entaillés. La profondeur de l'entaille varie de 20% - 80% de la largeur de l'échantillon. Dans le tableau 3.5 sont présentées les valeurs de G_c , G_i et T_a pour différentes concentrations de l'agent interfacial.

La signification et le rôle de chacun dans l'évolution d'une fracture ont été présentés dans le Chapitre 1 (1.6.5)

Avant d'analyser les valeurs obtenues, il est nécessaire de faire une présentation détaillée de la technique de calcul qui a permis l'obtention de ces résultats. L'avantage présenté par cette technique est de permettre le calcul de la résistance à la rupture en tenant compte de la propagation de la fissure (Vu-Khanh, 1997). Les mesures directes ont fourni les valeurs pour l'énergie absorbée par l'échantillon (U). En connaissant les valeurs de la géométrie de l'échantillon (B = la longueur de l'échantillon, D = l'épaisseur de l'échantillon) un facteur géométrique Φ a été calculé en fonction de l'entaille. Avec ces valeurs, il est possible d'évaluer la variation de l'énergie absorbée en fonction de la surface de rupture pour différentes profondeurs de l'entaille, tel qu'il a été présenté dans l'exemple de la figure 3.11.

Ceci permet l'évaluation de l'énergie de rupture G_c par la pente de la courbe de l'énergie absorbée par l'échantillon pendant la fracture fragile:

$$U = G_c B D \Phi \quad (3.1)$$

Avec les mêmes valeurs, il est possible de suivre l'évaluation de l'énergie absorbée (U) en fonction de la propagation de la fissure, pendant la rupture ductile:

Tableau 3.5. Valeurs de G_i , G_c et T_a pour différentes concentrations d'agent interfacial

Copolymère	Concentration agent interfacial (%)	G_c (KJ/m ²)	G_i (KJ/m ²)	T_a $\times 10^5$ (KJ/m ⁴)
S-EB-2	0	4.6	1.76	-1.7
	2.5	5.6	2.70	-4.4
	5	5.2	3.82	-2.7
	10	5.5	3.15	-0.5
	15	5.7	4.75	-3.6
	20	6.1	6.40	-6.3
	30	8.2	9.70	-7.0
S-EB-1	0	4.6	1.75	1.70
	2.5	5.3	2.50	2.00
	5	5.2	2.60	4.60
	10	5.5	5.12	-3.99
	15	5.0	5.06	-4.30
	20	5.5	5.06	-3.22
	30	5.6	2.11	-2.52
S-EP-1	0	4.6	1.75	1.70
	2.5	5.1	2.73	-1.40
	5	5.2	3.95	-2.90
	10	5.1	3.80	-1.35
	15	5.1	3.10	-1.00
	20	5.2	4.07	-5.40
	30	5.1	4.78	-2.36

G_c = énergie critique de rupture

G_i = énergie pour l'initiation de la fissure

T_a = facteur d'arrachement qui représente le taux de changement de l'énergie de rupture avec l'augmentation de la fissure.

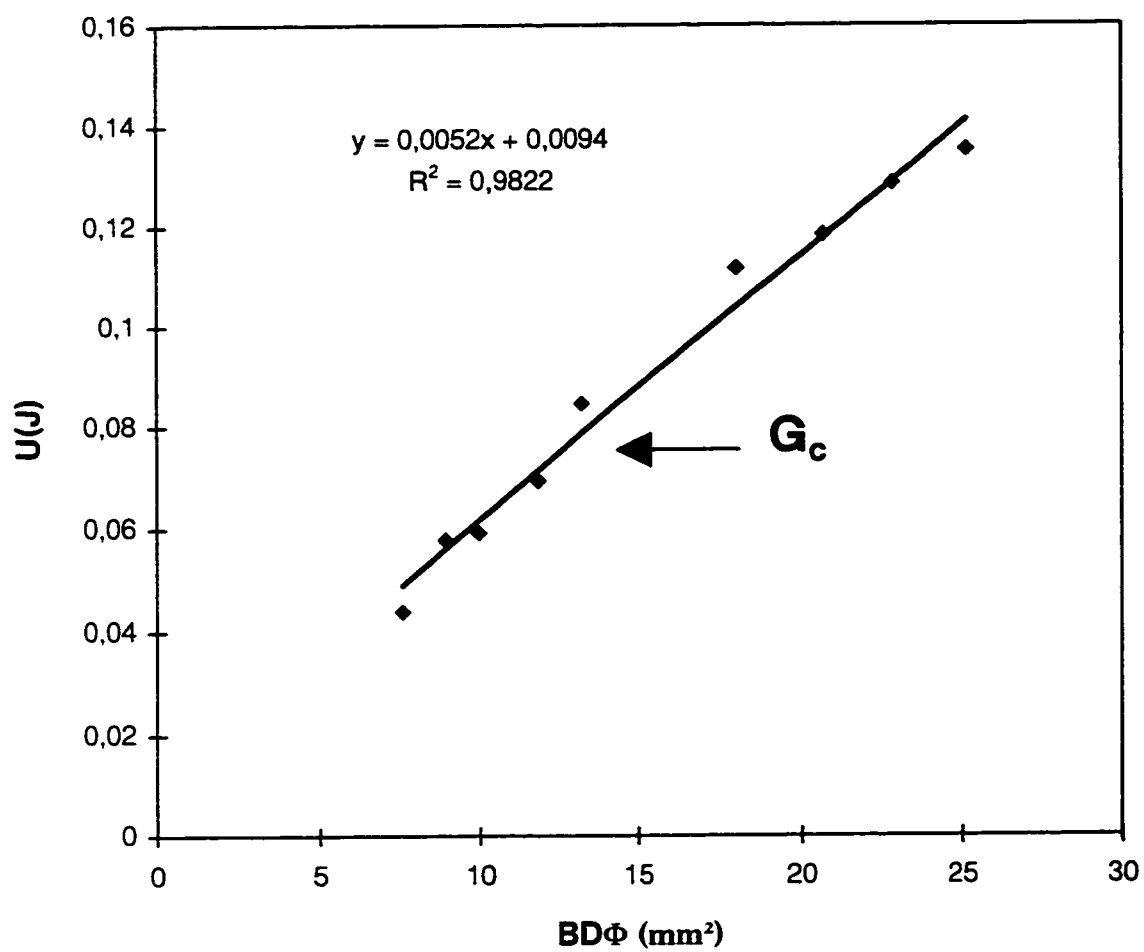


Figure 3.11 Variation d'énergie de rupture en fonction de la surface de rupture -
test Charpy (entaillé) - détermination de G_c

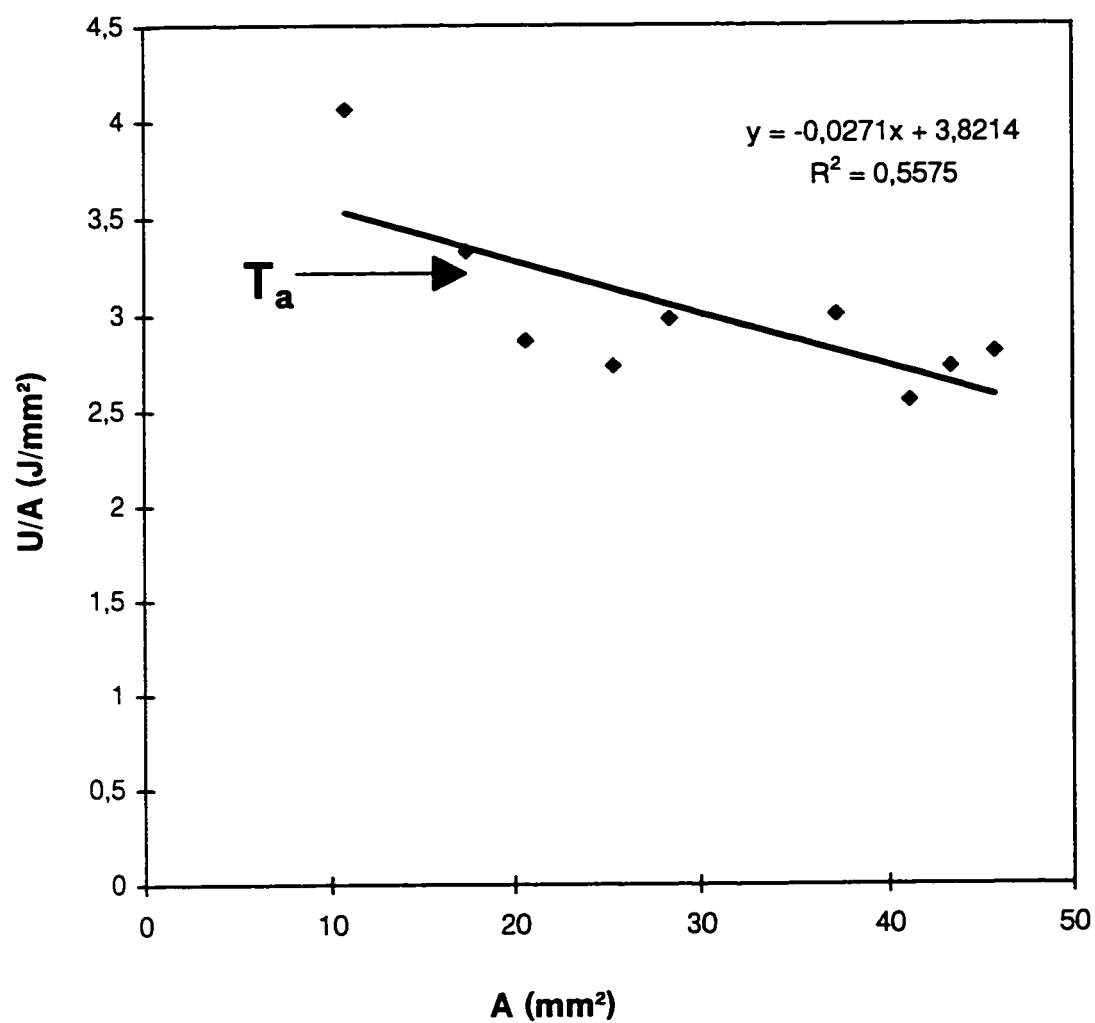


Figure 3.12 Variation du rapport U/A en fonction de la surface de rupture - test Charpy (entaillé) - détermination de G_i , T_a

$$U = G_i A + \frac{1}{2} T_a A^2 \quad (3.2)$$

où G_i est l'énergie d'initiation de la fissure, A est la surface de rupture, T_a est le taux de changement de l'énergie de rupture en fonction de la propagation de la fissure.

Les valeurs de G_i et de T_a sont évaluées à l'aide du graphique U/A versus A (figure 3.12), où G_i représente l'ordonnée à l'origine (U/A) et T_a la pente de la courbe.

Les valeurs de G_a , G_i , T_a permettent d'établir le comportement du matériau en fonction de ses caractéristiques mais aussi, dans certaines conditions, de propagation de la fissure (Vu-Khanh, 1997).

À la figure 3.13 sont présentées trois courbes de la variation de l'énergie de rupture en fonction de la concentration de l'agent interfacial pour les trois copolymères. Cette énergie est exprimée soit par les valeurs de G_c , soit par les valeurs de G_i .

Pour les deux copolymères de haut poids moléculaire (S-EB-1 et S-EP-1), la rupture a lieu d'une manière fragile: l'énergie de rupture G_c est donc déterminée à l'aide de la courbe U versus $BD\Phi$. Elle représente l'énergie emmagasiné par l'échantillon en mode élastique.

Pour le cas du copolymère de bas poids moléculaire (S-EB-2), au Tableau 3.5, on observe une augmentation importante des valeurs de l'énergie de rupture G_c mais aussi de l'énergie d'initiation de la fissure G_i , et du facteur d'arrachement T_a . La première modification sur la courbe est visible pour une concentration de 15%; elle devient assez importante pour 20% et 30% (figure 3.13).

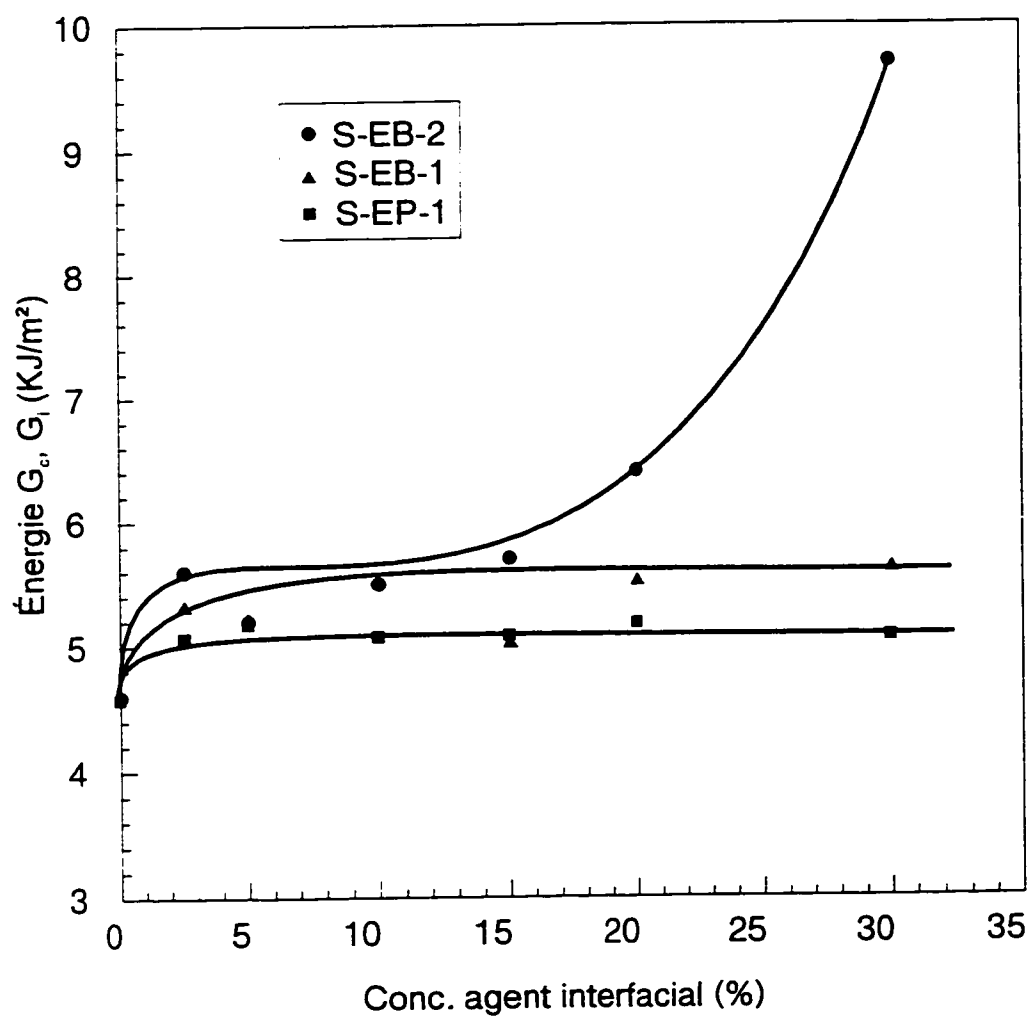


Figure 3.13 Énergie de rupture, G_c, G_i - test Charpy (entailé) pour des mélanges PS/EPR compatibilisés avec copolymères diblocs

Une information très importante nous est fournie par l'intermédiaire des courbes U versus $BD\Phi$ (comme celle présentée dans la figure 3.11) et U/A versus A (comme celle de la figure 3.12). Pour les deux copolymères de haut poids moléculaire, chaque courbe est caractérisée par une dispersion assez restreinte, pendant que pour les courbes U/A versus A la dispersion est très large.

Pour le copolymère S-EB-2 (bas poids moléculaire), dans les courbes U versus $BD\Phi$ (annexe III), même si les valeurs de G_c augmentent à la concentration 10%, la dispersion devient plus large ne peut donc pas exprimer la résistance à la rupture. De ce point, l'importance de la résistance opposée au choc appliqué augmente, ce qui est exprimé par l'augmentation de G_i qui mesure l'énergie d'initiation de la fissure.

Le point, qui annonce la transition fragile-ductile, correspond à une concentration de 15% et on voit une importante modification sur la courbe autour de la concentration de 20%.

L'allure des courbes sur la variation d'énergie est la même pour le test Charpy entaillé et pour les tests Izod entaillé et non entaillé. Les trois courbes démontrent une transition fragile-ductile pour la même concentration, et ce, avec un même facteur d'augmentation.

Les valeurs obtenues par le test Izod non entaillé et entaillé n'offre qu'une appréciation qualitative du comportement du mélange; avec ces valeurs, on ne peut pas expliquer le comportement. Dans les deux cas, la variation d'énergie est calculée comme une variation linéaire en fonction de la surface de rupture. Les échantillons entaillés offrent la possibilité d'une concentration de la contrainte. Pour cela, les valeurs de l'énergie obtenues par le test Izod sont plus basses.

Par contre, le test Charpy nous offre la possibilité d'une analyse quantitative sur la rupture. La variation de la profondeur de l'entaille sur la largeur de l'échantillon offre la possibilité de suivre la variation de l'énergie avec la profondeur de l'entaille et donc, de la dimension de fissure. Cette variation est prise en compte par la méthode de calcul pour le facteur de correction Φ (présenté dans l'Annexe II) et son influence sur les valeurs de l'énergie absorbée par l'échantillon est bien évidente si on regarde les valeurs enregistrées pendant le test (l'Annexe II).

Pour des concentrations réduites de l'agent interfacial, le mélange manifeste un comportement fragile à la rupture, ce qui est exprimé par les valeurs de G_c . Dans ces cas, le matériau n'oppose aucune résistance au choc et donc, l'initiation de la fissure ne nécessite pas une grande consommation d'énergie.

Pour des concentrations qui dépassent la valeur de 15%, le comportement du matériau change: la résistance est exprimée par l'augmentation de la valeur d'énergie nécessaire pour initier la fissure (G_i) et aussi par les valeurs du T_a , qui est une caractéristique du matériau.

3.3.3 Influence de l'action du copolymère sur la résistance à l'impact; relation morphologique

La présence d'une troisième composante exerce un rôle important sur le comportement des mélanges: ce rôle est mis en évidence par une des conséquences est l'aspect de la morphologie. Les résultats présentés dans la section 3.2 offrent une évaluation qualitative et quantitative sur la morphologie. Une fois arrivé à l'interface, chaque copolymère dibloc est efficace en exerçant une action émulsifiante sur le système.

Cette capacité est reliée à la saturation de l'interface avec l'agent interfacial, l'état qui correspond à la concentration critique du copolymère.

L'importance de la morphologie sur l'amélioration des propriétés mécaniques est présentée aux figures 3.14 et 3.15, qui relient la variation de la résistance à la rupture à la concentration de copolymère en suivant aussi, la taille des particules, dans les test Izod non entaillé et Charpy.

La résistance du mélange non compatibilisé est faible. La présence des différents copolymères diblocs à l'interface contribue à l'amélioration de la résistance à la rupture pour des concentrations en dessous de la concentration critique. En effet, le copolymère, en modifiant la morphologie du mélange, améliore sa résistance. Cependant, l'amélioration apportée à la résistance à la rupture n'est pas aussi importante que celle apportée à la morphologie. Nos mesures expérimentales, telles qu'elles sont montrées aux figures 3.14 et 3.15, confirment bien les observations ci-dessus. Les deux figures permettent d'analyser parallèlement le comportement à l'impact et l'aspect morphologique. Les variations de l'énergie d'impact dans le test Izod et de l'énergie de rupture dans le test Charpy sont rapportées aux trois courbes d'émulsification.

La comparaison est plus évidente dans le cas du test Charpy. À la figure 3.15, on observe deux régions très différentes. Pour de faibles concentrations, la chute sur la taille des particules est très évidente alors que la résistance commence à augmenter. Dans la zone des concentrations plus grandes que la concentration critique, on observe un changement de comportement différent pour les trois copolymères.

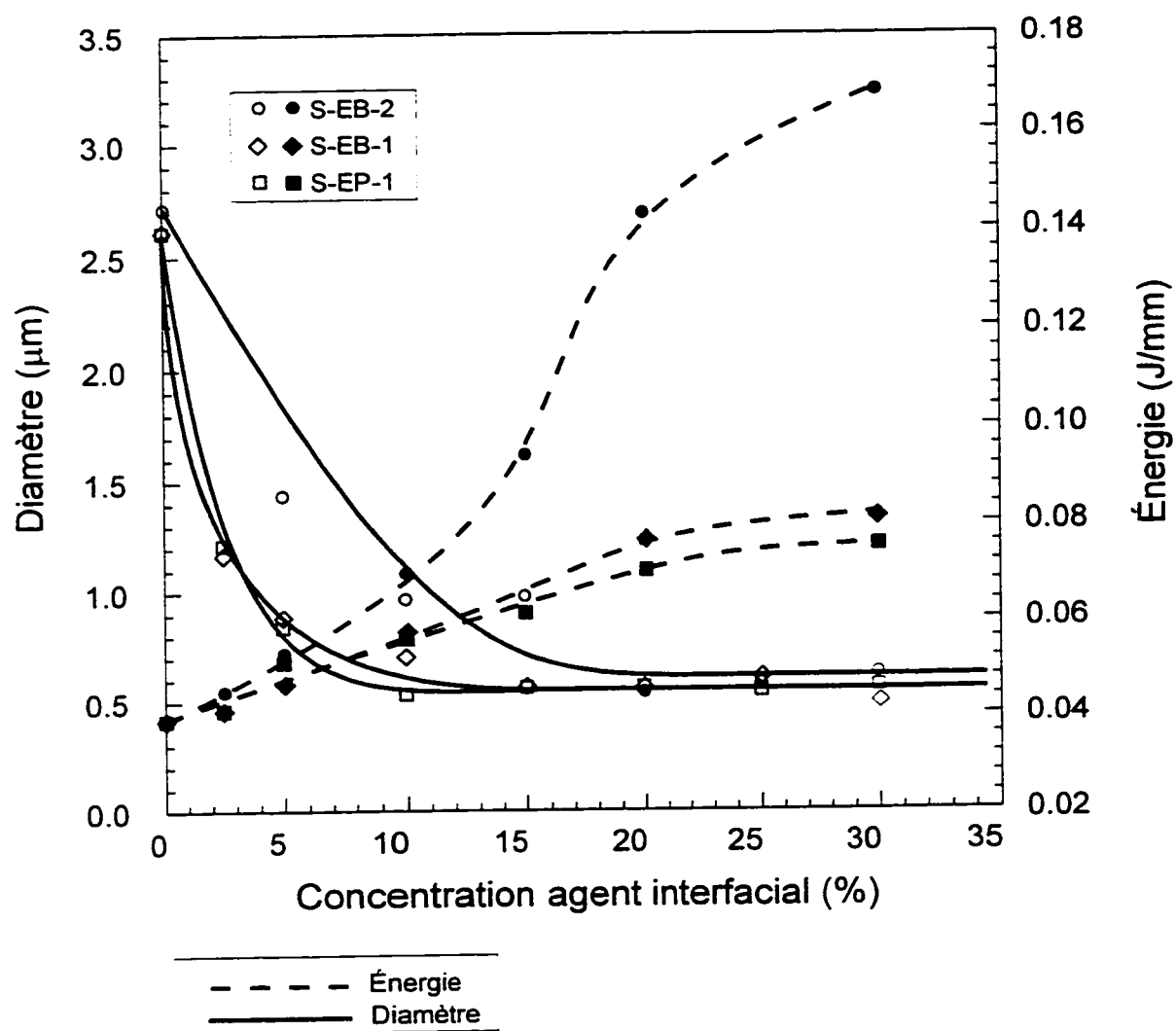


Figure 3.14 Relation morphologie - énergie d'impact dans les mélanges de PS/EPR 80/20 compatibilisés avec copolymères diblocs

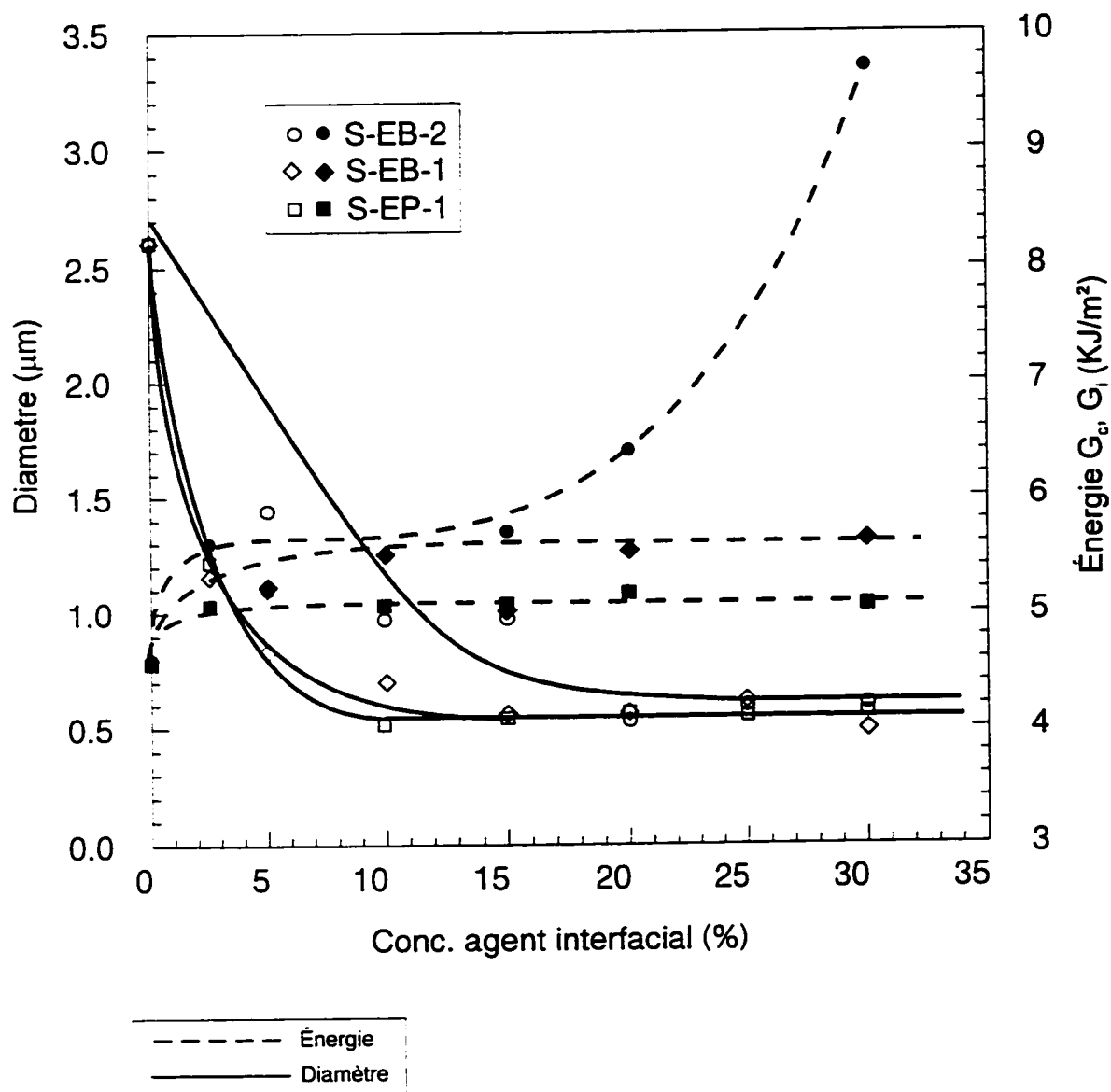


Figure 3.15 Relation morphologie - énergie de rupture (G_c , G_i) dans les mélanges PS/EPR 80/20 compatibilisés avec des copolymères diblocs

Pour les copolymères S-EB-1 et S-EP-1 (haut poids moléculaire), la forme de la courbe qui représente la variation de l'énergie de rupture connaît une évolution pareille à l'évolution morphologique; les courbes d'énergie sont parallèles aux courbes d'émulsification.

La présence de la phase dispersée sous forme de particules fines et bien réparties est une des conditions nécessaires qui assure l'amélioration des propriétés mécaniques. Sous cet aspect, le rôle de l'agent interfacial est de saturer l'interface, de diminuer la tension interfaciale et donc, de contribuer à la diminution de la taille des particules. Une fois la surface saturée, la morphologie ne change pas. Même si on regarde d'un côté et de l'autre de la concentration critique (figure 3.15), nous n'observons pas un grand changement dans la valeur de l'énergie de rupture.

Pour le copolymère S-EB-2 (bas poids moléculaire), la courbe de l'énergie prend une allure très différente par rapport à la courbe d'émulsification. L'énergie de rupture augmente avec la concentration du copolymère. Une variation continue du changement au-dessus de concentration critique nous suggère que, dans ce domaine, la morphologie cesse de jouer un rôle déterminant sur les propriétés mécaniques.

L'efficacité du copolymère dibloc est évidente pour le cas du dibloc S-EB-2 (bas poids moléculaire), où l'ajout de l'agent interfacial améliore la résistance au choc par la transition fragile - ductile enregistrée dans le comportement à la rupture. Pour les deux autres l'augmentation existe mais elle n'est pas importante; les mélanges se comportent toujours comme des matériaux fragiles.

3.3.4. Résistance de l'interface

Pour les copolymères diblocs de haut poids moléculaire, nous observons que la concentration critique stabilise le comportement à l'impact; il n'y a presque aucun changement à partir de ce point. Pour le copolymère bas poids moléculaire, la transition fragile - ductile correspond à la concentration critique.

Cependant, l'effet créé sur la morphologie par chaque copolymère ne peut pas être relié au comportement à l'impact après la concentration critique. Les copolymères caractérisés par une bonne capacité d'émulsification ne réussissent pas à améliorer ce comportement pour des valeurs de concentration supérieure à la concentration critique.

Un deuxième facteur intervient dans cette analyse: le rôle de l'interface dans le comportement à la rupture. On parle maintenant de copolymère comme d'un agent de renforcement de l'interface. Cette fonction est réalisée par la capacité du copolymère de s'organiser à l'interface d'une manière qui favorise les interactions entre chaque bloc du copolymère et l'homopolymère correspondant. La présence de ce genre d'interaction d'un côté et de l'autre, confère une résistance de l'interface entre les deux phases, ce qui assure un bon transfert de la contrainte à l'interface. Le résultat final est le transfert de la contrainte de la phase fragile à la phase dispersée grâce à une bonne adhésion et donc, même à l'amélioration de la résistance mécanique du mélange.

Plusieurs travaux se sont concentrés sur la quantification de l'adhésion interfaciale comme une caractéristique qui contrôle l'amélioration des propriétés mécaniques.

On retient dans ce sens l'étude de Creton et al. (1991). Une évaluation quantitative de l'effet d'ajout d'agent interfacial sur la résistance à l'interface a été rapportée pour un

système biphasé polystyrène/poly(2-vinylpyridine) (PS/PVP). Ils ont déterminé les caractéristiques qui entraînent la capacité de renforcer l'interface pour un copolymère.

La condition de base est déterminée par le rapport qui doit exister entre le poids moléculaire de chaque bloc du copolymère et le poids moléculaire d'enchevêtrement (M_e). Seuls les copolymères dont le poids moléculaire est plus grand que le poids moléculaire d'enchevêtrement peuvent contribuer à un renforcement de l'interface. Une interface résistante est celle qui peut permettre un transfert assez important de la contrainte qui peut déformer la particule de la phase dispersée et prévenir la formation de vides qui contribue à la propagation de la rupture (Creton et al., 1991).

Pour que le copolymère puisse exercer ce rôle, il doit se trouver en quantité suffisante à l'interface pour la saturer. Les deux facteurs importants qui influencent le rôle du copolymère à l'interface sont: le poids moléculaire et la quantité de copolymère à l'interface.

À ces observations qualitatives s'ajoute une étude quantitative (Creton et al. 1993). Ils ont défini la résistance de l'interface (G_c) comme étant l'énergie nécessaire pour séparer une unité d'aire de l'interface. Les valeurs de G_c et les mécanismes de rupture à l'interface sont reliés à deux paramètres qui caractérisent le copolymère: densité de surface des chaînes de copolymère à l'interface (Σ) et le degré de polymérisation des blocs constitutants (N_{PS} et N_{PVP}). En fonction des valeurs que prennent ces deux paramètres et la relation qui existe entre eux, il y a quatre régimes qui expliquent la résistance à l'interface et les mécanismes de rupture à l'interface, comme nous les avons présentés à la section (1.5.2). Dans les conditions, où il y a un enchevêtrement efficace, les deux paramètres contrôlent la résistance de l'interface.

Le copolymère dibloc S-EB-2 (bas poids moléculaire), même s'il n'occupe pas une grande surface à l'interface une fois la saturation faite, entraîne une bonne adhésion interfaciale. Dans ces conditions, l'adhésion n'est pas influencée par la morphologie du mélange mais plutôt par les propriétés de volume comme: le poids moléculaire moyen entre les enchevêtrements, le module élastique, la résistance à craquelure et la densité de surface des chaînes du copolymère à l'interface (Creton et al., 1992). Ces propriétés se conjuguent pour créer à l'interface un état du copolymère propice à une bonne adhésion. La présence à l'interface d'un copolymère, dans certaines conditions, confère une résistance à la rupture de l'interface. Au fur et à mesure que cette résistance augmente, l'interface est capable de déclencher un mécanisme de déformation plastique pendant la rupture (Creton et al., 1994). Cette déformation a lieu quand l'interface peut supporter une contrainte assez importante pour mettre en marche un important mécanisme de dissipation d'énergie comme craquelure ou déformation par cisaillement.

Dans les conditions où il y a un enchevêtrement efficace, les deux paramètres déterminent l'adhésion à l'interface. Comme nous l'avons déjà présenté dans le premier chapitre (section 1.2), on distingue quatre régimes qui expliquent le comportement à la rupture par l'intermédiaire des deux facteurs mentionnés ci-dessus.

On peut supposer que, dans le cas du copolymère S-EB-2 (bas poids moléculaire), on se trouve dans la situation du régime III (Creton et al., 1992). Une densité de surface assez importante du copolymère à l'interface contribue à la création des craquelures. Dans cette situation, le mécanisme de rupture est le mécanisme par lequel les craquelures sont brisées. La rupture de ces fibrilles se fait par la scission des chaînes de copolymère dans la région près du point de jonction entre deux blocs.

Donc, un copolymère dibloc S-EB de bas poids moléculaire, après avoir saturé l'interface (à la concentration critique la densité de surface des chaînes de copolymère à

l'interface est assez importante), est capable de déclencher un mécanisme de rupture. Ce dernier implique une déformation plastique due à la présence des craquelures en grand nombre. On se trouve dans la situation où le mécanisme de craquelures multiples devient responsable de la résistance à la rupture.

Pour les deux copolymères diblocs: S-EB-1, S-EP-2 (haut poids moléculaire) on peut supposer qu'on se trouve dans le régime IV (Creton et al., 1992): à cause d'un poids moléculaire élevé qui les caractérise, la densité de surface du bloc (-EP) augmente la région "brush" entre le bloc (-PS) et l'homopolymère PS. Cette région devient la plus faible partie de l'interface et les fibrilles qui propagent les craquelures se brisent par le désancrage des chaînes dans la région "brush". Dans ce régime, les craquelures qui précèdent la fissure augmentent en dimension et ainsi, elles diminuent la résistance à la rupture.

3.3.5 Résistance à la traction

Le comportement en traction pour les mélanges compatibilisés avec chacun des trois copolymères est représenté par les valeurs obtenues pour différentes caractéristiques: l'allongement à la rupture, la charge maximale, l'énergie au point de rupture, la déformation et la contrainte à la rupture. Chaque valeur représente une moyenne de cinq essais en traction. Une présentation comparative de ces résultats est faite aux Tableaux 3.6, 3.7, 3.8 et 3.9.

Au Tableau 3.6, on observe une légère augmentation de l'allongement à la rupture par l'ajout du copolymère S-EB-2 (bas poids moléculaire), ce qui signifie une légère ductilité. Cette augmentation est plus importante pour le copolymère S-EB-1 (haut poids

moléculaire) et assez importante (un facteur 3) pour le copolymère S-EP-1 (haut poids moléculaire).

La contrainte maximale appliquée diminue avec l'augmentation de la concentration en agent interfacial pour les trois copolymères diblocs. Cette diminution correspond à l'apparition d'une striction. L'allure du diagramme contrainte/déformation est caractéristique d'un comportement semiductile pour les deux copolymères S-EB et d'un comportement ductile pour le copolymère S-EP 20-30% (figure 3.18).

L'efficacité de chaque copolymère peut être reliée à l'énergie de rupture dont les valeurs sont présentées au Tableau 3.8. Les valeurs augmentent avec la concentration d'agent pour le cas des copolymères S-EB-1, S-EP-1.

Tableau 3.6 Allongement à la rupture - Traction

Compo sition	Allonge ment rupture (mm)	Compo sition	Allonge ment rupture (mm)	Compo sition	Allonge ment rupture (mm)
NC	3.55±0.43	NC	3.55±0.43	NC	3.55±0.43
S-EB-2 2.5	3.41±0.20	S-EB-1 2.5	3.93±0.43	S-EP-1 2.5	3.68±0.50
S-EB-2 5	4.01±0.46	S-EB-1 5	4.63±0.36	S-EP-1 5	3.54±0.27
S-EB-2 10	4.37±0.21	S-EB-1 10	5.21±0.59	S-EP-1 10	4.36±0.83
S-EB-2 15	4.35±0.40	S-EB-1 15	6.42±0.81	S-EP-1 15	4.73±0.71
S-EB-2 20	4.72±0.30	S-EB-1 20	6.72±0.71	S-EP-1 20	8.90±1.14
S-EB-2 30	4.89±0.29	S-EB-1 30	6.87±0.64	S-EP-1 30	8.08±2.51

Une valeur de déformation se situant autour de 10% (Figure 3.16) nous indique le comportement ductile du mélange compatibilisé par le copolymère S-EP-1 (haut poids moléculaire). Pour le cas du copolymère S-EB-1 (haut poids moléculaire), cette déformation se situe autour de 8% et pour le S-EB-2 (bas poids moléculaire), à 6%, ce qui les situe dans le domaine fragile.

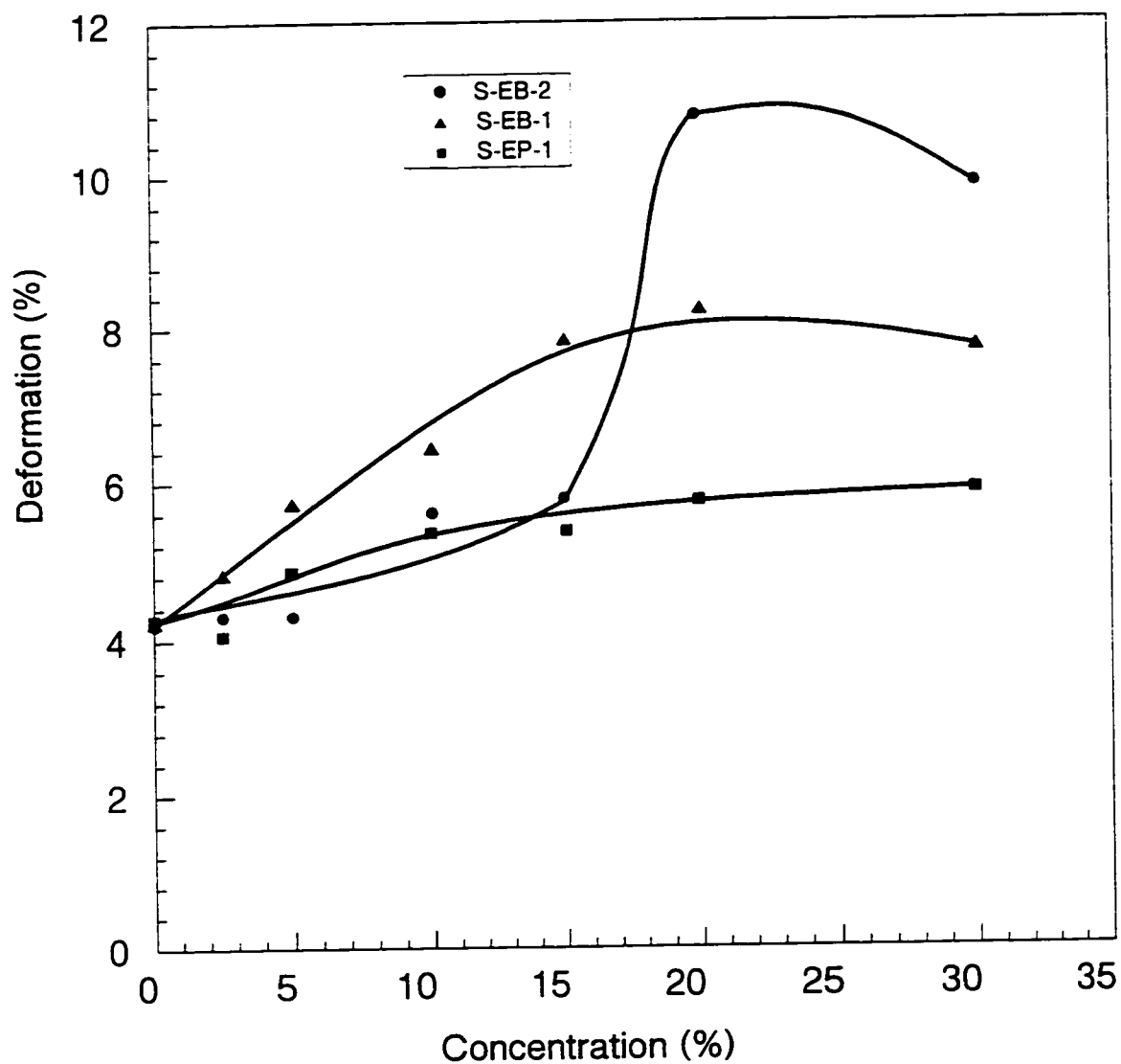


Figure 3.16 Déformation à la rupture - test de traction pour les mélanges PS/EPR 80/20 compatibilisés avec des copolymères diblocs

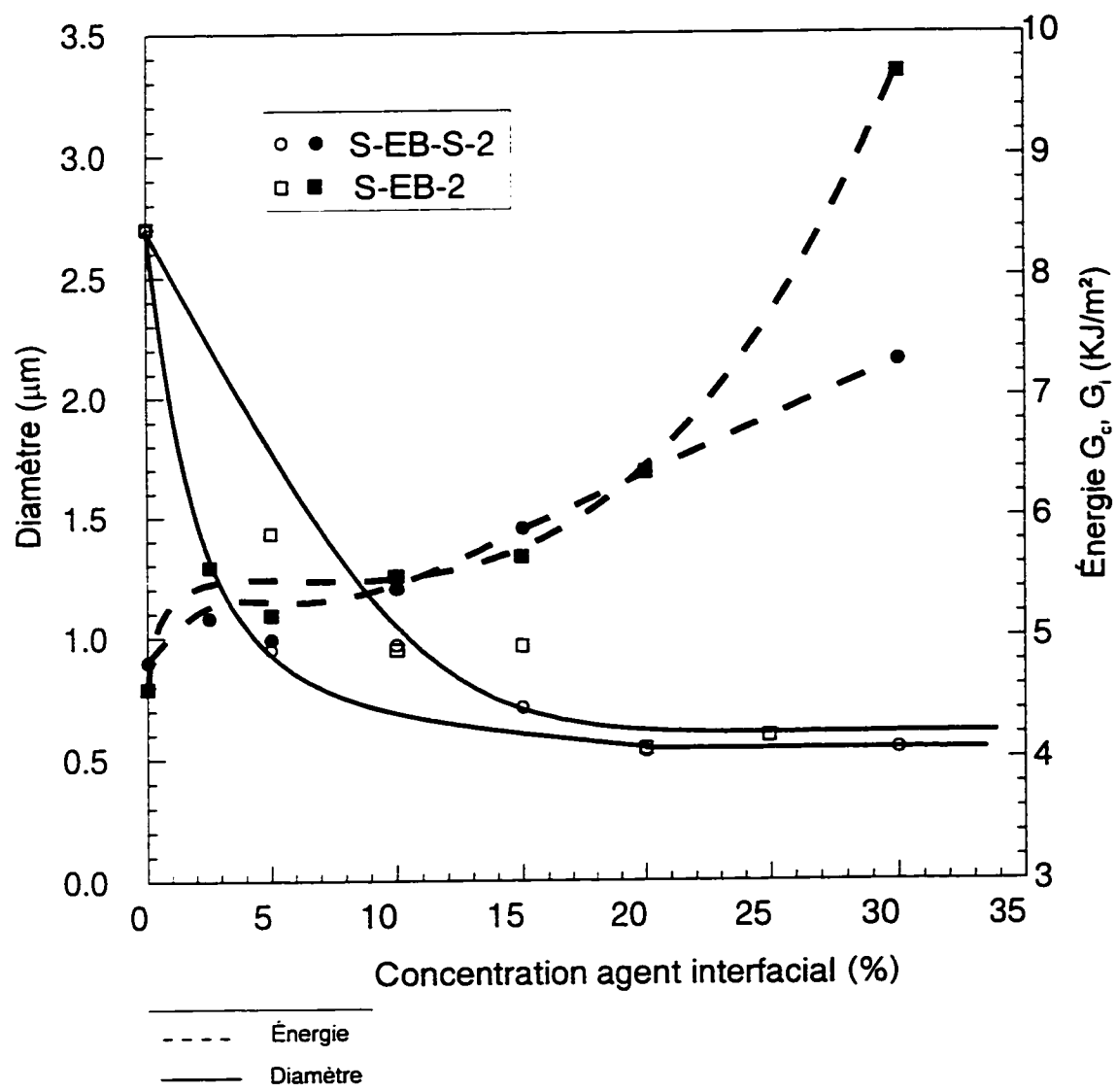


Figure 3.17 Relation morphologie - énergie de rupture (G_c , G_i) dans les mélanges PS/EPR 80/20 compatibilisés avec des copolymères dibloc et tribloc

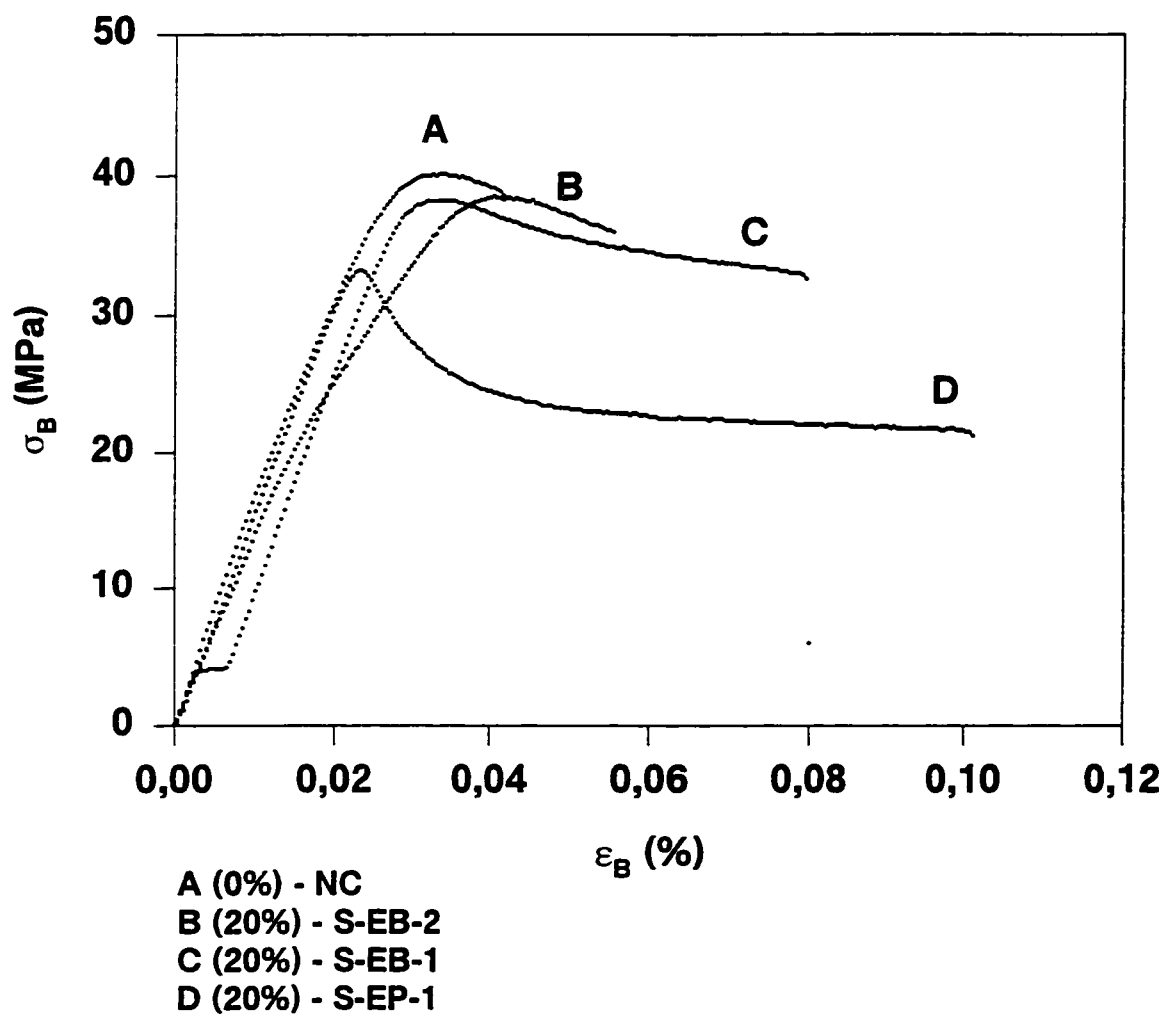


Figure 3.18 Comportement en traction des mélanges de polymères
PS/EPR 80/20

Tableau 3.7 Charge maximale - Traction

Compo sition	Charge max. (kN)	Compo sition	Charge max. (N)	Compo sition	Charge max. (N)
NC	1.17±0.03	NC	1.17±0.03	NC	1.17±0.03
S-EB-2 2.5	1.21±0.04	S-EB-1 2.5	1.13±0.01	S-EP-1 2.5	1.27±0.03
S-EB-2 5	1.21±0.05	S-EB-1 5	1.14±0.02	S-EP-1 5	1.30±0.01
S-EB-2 10	1.18±0.04	S-EB-1 10	1.11±0.02	S-EP-1 10	1.10±0.02
S-EB-2 15	1.17±0.02	S-EB-1 15	1.12±0.02	S-EP-1 15	1.10±0.04
S-EB-2 20	1.15±0.01	S-EB-1 20	1.10±0.03	S-EP-1 20	0.97±0.02
S-EB-2 30	1.14±0.002	S-EB-1 30	1.06±0.01	S-EP-1 30	1.94±0.03

Tableau 3.8 Énergie au point de rupture - Traction

Compo sition	Énergie rupture(J)	Compo sition	Énergie rupture(J)	Compo sition	Énergie rupture(J)
NC	3.78±0.41	NC	3.78±0.41	NC	3.78±0.41
S-EB-2 2.5	2.86±0.34	S-EB-1 2.5	3.03±0.46	S-EP-1 2.5	3.18±0.54
S-EB-2 5	3.42±0.47	S-EB-1 5	3.78±0.44	S-EP-1 5	2.85±0.29
S-EB-2 10	3.62±0.27	S-EB-1 10	5.09±0.53	S-EP-1 10	4.16±0.79
S-EB-2 15	3.60±0.25	S-EB-1 15	5.38±0.76	S-EP-1 15	3.44±0.92
S-EB-2 20	3.91±0.39	S-EB-1 20	5.57±0.82	S-EP-1 20	5.88±0.84
S-EB-2 30	3.99±0.14	S-EB-1 30	5.07±0.68	S-EP-1 30	5.18±1.39

Tableau 3.9 Déformation - Traction

Compo sition	Défor mation $\epsilon(\%)$	Compo sition	Défor mation $\epsilon(\%)$	Compo sition	Défor mation $\epsilon(\%)$
NC	4.2±0.54	NC	4.2±0.54	NC	4.2±0.54
S-EB-2 2.5	4.2±0.28	S-EB-1 2.5	4.8±0.58	S-EP-1 2.5	4.4±0.46
S-EB-2 5	4.8±0.50	S-EB-1 5	5.7±0.45	S-EP-1 5	4.3±0.33
S-EB-2 10	5.3±0.29	S-EB-1 10	6.4±0.72	S-EP-1 10	5.5±1.00
S-EB-2 15	5.3±0.56	S-EB-1 15	7.8±0.34	S-EP-1 15	5.8±0.86
S-EB-2 20	5.7±0.32	S-EB-1 20	8.2±0.36	S-EP-1 20	10.8±1.38
S-EB-2 30	5.9±0.37	S-EB-1 30	7.7±0.79	S-EP-1 30	9.9±2.70

Tableau 3.10 Contrainte - Traction

Compo sition	Con trainte σ (MPa)	Compo sition	Con trainte σ (MPa)	Compo sition	Con trainte σ (MPa)
NC	38.8±1.38	NC	38.8±1.38	NC	38.8±1.38
S-EB-2 2.5	39.1±1.61	S-EB-1 2.5	35.2±0.68	S-EP-1 2.5	41.8±1.25
S-EB-2 5	38.9±1.89	S-EB-1 5	33.9±0.39	S-EP-1 5	37.9±0.76
S-EB-2 10	36.5±1.45	S-EB-1 10	33.1±0.82	S-EP-1 10	31.6±1.55
S-EB-2 15	35.5±0.90	S-EB-1 15	32.9±0.72	S-EP-1 15	31.0±2.22
S-EB-2 20	35.8±0.89	S-EB-1 20	31.5±0.74	S-EP-1 20	21.2±0.51
S-EB-2 30	35.3±0.80	S-EB-1 30	30.1±0.29	S-EP-1 30	20.4±0.77

Une diminution importante est observée pour les valeurs de la contrainte qui correspondent au copolymère S-EP-1 (Tableau 3.10)

Tous les autres paramètres déterminés par le test de traction présentent une amélioration qui augmente avec l'ajout de l'agent interfacial en concentrations plus grandes, ce qui est lié très étroitement à la morphologie.

On observe l'effet qu'exerce le poids moléculaire sur la déformation. Alors que pour le copolymère S-EB-2 (bas poids moléculaire) la déformation ne dépasse pas 6%, pour les copolymères de haut poids moléculaire l'augmentation est plus importante (8% et 10% respectivement).

Ce sont la taille des particules et l'orientation des chaînes qui jouent un rôle très important dans ce comportement. Lors de l'essai de traction, la contrainte est appliquée dans la direction parallèle aux chaînes. Il est bien connu que la longueur des chaînes (exprimée indirectement par leur poids moléculaire) détermine le degré d'enchevêtrement. Plus les chaînes sont longues, plus le degré d'enchevêtrement sera grand; la contrainte appliquée dans la direction des chaînes ne peut pas briser les chaînes

qui seront étirées. Plus les chaînes sont enchevêtrées, plus elles résistent à l'étirage et la déformation se produira donc sans rupture. Il est possible aussi que le bloc EP contenu dans le copolymère S-EP-1 favorise l'orientation des chaînes et donc la formation des strictions. Dans ces conditions, on peut expliquer la résistance en traction par l'intermédiaire des deux mécanismes, craquelures et déformation en cisaillement tels que présentés dans le chapitre 1.

3.3.6 Propriétés mécaniques - présence des copolymères diblocs et triblocs dans les mélanges

L'importance de la structure et du poids moléculaire vis-à-vis de l'action émulsifiante des copolymères diblocs et triblocs a été présentée dans la section 3.2.5.

La supériorité des copolymères triblocs dans leur capacité de compatibiliser les mélanges PS/EPR est évidente. Au niveau des propriétés mécaniques, on ne remarque plus cette supériorité. À l'impact, les copolymères diblocs et triblocs de bas poids moléculaire (S-EB-2 et S-EB-S-2) sont efficaces. Leur efficacité dépend étroitement de la concentration critique.

Dans la région des concentrations situées en dessous de cette valeur, la présence du copolymère dans le mélange contribue à une petite amélioration de la résistance à la rupture mesurée par G_c (l'énergie critique de rupture) (figure 3.17). Cet effet est dû à l'action du copolymère sur la morphologie: une fois que la taille des particules de la phase dispersée diminue, la résistance à l'impact du matériau augmente.

À la concentration critique, la taille des particules devient stable mais le comportement à la rupture continue de s'améliorer. Les deux copolymères sont

caractérisés par une transition ductile-fragile, qui correspond à la concentration critique. Après ce point, la résistance à la rupture est mesurée par les valeurs de G_i qui représente l'énergie nécessaire à l'initiation de la fissure. La forme de la courbe suggère une augmentation en fonction de la quantité de copolymère ajoutée, même après la valeur de 30%.

Pour le copolymère dibloc S-EB-2, l'augmentation de la résistance est plus importante; une différence de presque 40% intervient entre les valeurs de G_i qui correspondent au copolymère dibloc et au copolymère tribloc. L'ajout du copolymère S-EB-2 en proportion de 30% génère une valeur de 9.8 KJ/m^2 pour G_i , alors que pour le copolymère S-EB-S-2 cette valeur est de 7.2 KJ/m^2 .

Ce comportement lié à la résistance de l'interface est contrôlé par deux paramètres: la densité de surface des chaînes de copolymère à l'interface (Σ) et le poids moléculaire du copolymère (qui exprime indirectement la longueur des chaînes).

Comme les deux copolymères ont presque le même poids moléculaire, le comportement de l'interface ne sera contrôlé que par la densité de surface des chaînes (Σ). Les valeurs élevées qui mesurent la résistance à la rupture des copolymères suggèrent une résistance à l'interface. Dans le cas du copolymère dibloc cette résistance est plus importante. Cela peut être attribué à une plus grande densité de surface pour les chaînes du copolymère S-EB-2 par rapport à celles du copolymère S-EB-S-3.

Dans la molécule de tribloc, la mobilité du segment (-EB) est limitée par l'existence des segments (-PS) à chaque bout de la chaîne. La mobilité du segment (-EB) contenu dans la molécule du S-EB-2 n'as pas cette limite ce qui facilite la tendance du copolymère à se localiser à l'interface dans une configuration qui augmente la densité de surface. La région "joint" étant importante, la rupture se produit par la scission des

chaînes aux points de jonction, ce qui augmente la résistance à la rupture (Creton et al., 1992). Une région "joint" moins importante peut expliquer la résistance plus petite dans le cas du copolymère tribloc, S-EB-S-2.

La structure du copolymère (dibloc ou tribloc) s'avère un facteur déterminant dans le contrôle de la résistance de l'interface qui sépare les deux phases et donc la résistance à l'impact du mélange.

Pour le cas d'un poids moléculaire élevé (les copolymères dibloc S-EB-1, S-EP-1 et le copolymère tribloc S-EB-S-3), la capacité du copolymère pour améliorer la résistance est faible.

Pour des concentrations plus basses que la concentration critique, le copolymère modifie la taille des particules de la phase dispersée, ce qui détermine une légère augmentation de la résistance à la rupture. Cette augmentation ne continue plus après la concentration critique. L'interface qui sépare les deux phases ne peut pas assurer le transfert de la contrainte de la phase fragile vers les particules caoutchouteuses. Le mélange se comporte toujours comme un matériau fragile.

Les copolymères des haut poids moléculaire ne peuvent pas renforcer l'interface. À cause de leurs poids moléculaire élevé, la configuration du copolymère à l'interface favorise l'extension de la région "brush", qui est la région la plus faible à l'interface. La rupture se produit par le désancrage des chaînes et la résistance de l'interface reste faible.

Le poids moléculaire est un deuxième facteur qui contrôle la capacité des copolymères à renforcer l'interface. Les valeurs élevées de ce paramètre limitent cette capacité.

Les résultats obtenus par les tests de traction sont différents d'un copolymère à l'autre. Alors que la présence des copolymères triblocs ne produit pas une amélioration de l'énergie de rupture ou de l'allongement (Cigana et al., 1997), l'ajout des copolymères diblocs exerce une influence différente en fonction du poids moléculaire et de la composition. Le copolymère S-EB-2 (bas poids moléculaire) ne produit pas un changement important dans le comportement en traction. Une fois que le poids moléculaire augmente, le changement est visible. L'ajout des copolymères diblocs S-EB-1 et S-EP-1 contribue à l'augmentation de l'énergie de rupture et de la déformation à la rupture. Après que le matériau ait atteint le seuil d'écoulement (figure 3.18, C, D), l'apparition d'une déformation plastique conduit à la formation de strictions; même si la valeur de la contrainte diminue, la résistance du matériau est soutenue par sa déformation. Ce comportement est expliqué par le mécanisme de déformation en cisaillement.

La capacité du matériau de résister à la traction, peut être attribuée à la capacité d'orientation des chaînes. Plus les chaînes de copolymère sont longues, plus la capacité d'orientation augmente. De plus, l'affinité chimique du segment (-EP) contenu dans le copolymère dibloc S-EP-1 augmente aussi la densité d'enchevêtrement. Par conséquent, le meilleur comportement en traction est pour les mélanges compatibilisés avec le copolymère S-EP-1.

L'incapacité des copolymères triblocs d'exercer ce genre d'amélioration est liée à leur structure et à leur tendance de former des micelles, phénomène spécifique aux copolymères triblocs de haut poids moléculaire.

Ces résultats sont en accord avec les travaux de Fayt et al. (1989) qui ont observé la supériorité des copolymères diblocs pour améliorer le comportement en traction.

CHAPITRE 4

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

L'étude de l'efficacité des copolymères diblocs comme agents compatibilisants a été faite sur un système biphasique de polymères immiscibles polystyrène/caoutchouc éthylène - propylène pour une composition de 80:20. Pour augmenter la compatibilité du mélange, nous avons utilisé trois copolymères diblocs avec différentes caractéristiques moléculaires. Le rôle de l'agent compatibilisant a été analysé sous deux aspects.

L'aspect morphologique relié à la taille des particules de la phase dispersée et leur dispersion a été quantifié à l'aide de la courbe d'émulsification - outil très efficace pour évaluer le diamètre moyen en nombre, diamètre moyen en volume, la dispersion des particules et l'aire interfaciale occupée par une molécule d'agent interfacial à l'interface. Les propriétés mécaniques étudiées sont la résistance à l'impact et le comportement en traction. La résistance à l'impact a été évaluée par deux techniques: le test Izod (avec entaille et sans entaille) et le test Charpy effectué sur des échantillons entaillés. Dans ce dernier, la profondeur de l'entaille varie sur la largeur de l'échantillon. La résistance à la rupture (énergie de rupture) permet de mesurer la performance.

Le comportement en traction a été effectué sur des échantillons "dog-bones" en déterminant les valeurs de différentes propriétés: l'allongement à la rupture, l'énergie de rupture, la contrainte de rupture et la déformation.

La résistance à la traction est mesurée par la contrainte à la rupture (σ_B) et la ductilité par la déformation à la rupture (ϵ_B).

Les copolymères diblocs purs utilisés contiennent 30% de styrène. Malgré leur structure asymétrique, ils sont efficaces dans l'action d'émulsification. Leur fonctionnalité a été étudiée par rapport à la structure moléculaire (copolymère S-EB et copolymère S-EP) et à leur poids moléculaire (haut poids moléculaire et bas poids moléculaire).

L'étude morphologique suit l'évolution de la taille des particules de la phase dispersée et de la dispersion des particules sous l'action des copolymères diblocs. Deux courbes d'émulsification ont été déterminées, correspondant à l'activité interfaciale d'un copolymère S-EB, de haut poids moléculaire (S-EB-1) et d'un copolymère S-EP de haut poids moléculaire (S-EP-1). À l'aide d'une troisième courbe d'émulsification qui correspond à un copolymère dibloc de bas poids moléculaire (S-EB-2) déterminé dans les travaux précédents (Cigana et al., 1996), une étude morphologique globale sur l'activité interfaciale des copolymères diblocs a été faite. Le comportement mécanique (résistance à l'impact et le comportement en traction) a été étudié en utilisant les trois copolymères dibloc: S-EB-1, S-EB-2 et S-EP-1.

Les résultats obtenus (par les deux courbes) permettent de conclure de l'efficacité de l'activité interfaciale qui est manifestée par la présence des copolymères diblocs à haut poids moléculaire. Cette efficacité est confirmée par une diminution de la taille des particules d'un facteur 5. À l'équilibre, qui correspond à une certaine concentration critique de l'agent interfacial, l'interface est saturée en agent interfacial et la taille des particules de la phase dispersée demeure stable. Le diamètre moyen en volume atteint la valeur de $0.53\ \mu\text{m}$ pour les deux copolymères (S-EB-1, S-EP-1) et le diamètre moyen en nombre se situe autour de $0.40\ \mu\text{m}$. L'aire interfaciale occupée par une molécule d'agent interfacial à l'interface est assez importante pour les deux copolymères: une aire de $23.5\ \text{nm}^2/\text{molécule}$ correspond au copolymère S-EB-1 et de $26.4\ \text{nm}^2/\text{molécule}$ correspond au copolymère S-EP-1.

Les valeurs obtenues pour la concentration critique sont différentes pour les deux copolymères: une concentration critique de 15% est atteinte pour le copolymère S-EB-1 et 10% pour le copolymère S-EP-1.

Tous ces résultats nous permettent d'évaluer le rôle d'agent interfacial attribué aux copolymères diblocs de haut poids moléculaire. Quels que soit leur structure et leur poids moléculaire, les copolymères diblocs sont des agents émulsifiants efficaces qui assurent la saturation de l'interface pour une concentration qui se situe sur une plage de 8% jusqu'à 15%. Les différences entre ces valeurs sont dues à la structure chimique de chacun; le copolymère S-EP-1 montre une efficacité plus grande comparé au S-EB-1.

L'explication de ce comportement est reliée à l'affinité chimique du copolymère S-EP-1 pour les deux phases du système (PS et EPR). La présence dans sa molécule des blocs (-EP) et des blocs (-S) qui s'identifient à la phase dispersée et à la matrice, respectivement, lui confère une affinité supérieure. De ce fait, le copolymère se localise à l'interface de façon beaucoup plus étendue. Cette hypothèse est appuyée aussi par la valeur de l'aire interfaciale qui correspond à ce copolymère; une aire de 26.4 nm²/molécule dépasse de 50% la valeur de l'aire qui devrait être occupée par une molécule de copolymère ayant un poids de 140 000g si la structure était de type (S-EB).

La supériorité de l'efficacité d'un copolymère est directement reliée à son poids moléculaire. Les copolymères diblocs de haut poids moléculaire sont plus efficaces que les copolymères de bas poids moléculaire. L'activité interfaciale du copolymère S-EB-2 de bas poids moléculaire entraîne une diminution de la taille des particules d'un facteur 5. Le diamètre moyen en volume est de 0.63 µm, l'aire interfaciale est de 5.6 nm²/molécule et la concentration critique de 20% (Cigana et al., 1996).

La structure chimique des copolymères diblocs est un paramètre déterminant qui contrôle l'activité interfaciale; la présence des segments qui s'identifie à la matrice et à la phase dispersée augmente leur capacité d'émulsification.

Une conclusion générale sur l'efficacité interfaciale des copolymères diblocs pourrait être faite. Les copolymères diblocs purs s'avèrent des agents interfaciaux efficaces. Leur efficacité est augmentée par l'augmentation du poids moléculaire. Un autre paramètre qui contribue à la supériorité de leur efficacité est la structure moléculaire (S-EP). Le rôle du poids moléculaire d'un émulsifiant a été prédit par Noolandi par des arguments thermodynamiques (Noolandi et al., 1982). L'efficacité des agents interfaciaux diblocs ne semble pas être affectée par le phénomène de formation des micelles. L'aire interfaciale occupée par une molécule d'agent est basse mais assez importante (4.6nm^2) pour le copolymère S-EB-2 dont la masse moléculaire est de 67,000g. Elle augmente avec le poids moléculaire du copolymère, S-EB-1 ($23.5\text{ nm}^2/\text{molécule}$ correspond à une masse molécule de 187,000g). L'augmentation de l'aire avec l'augmentation du poids moléculaire nous suggère que le copolymère migre en totalité à l'interface et agit comme agent émulsifiant.

Ceci était prédit par le modèle thermodynamique qui explique la formation des micelles. En 1982, Noolandi a démontré que la capacité de former des micelles est réduite pour les copolymères diblocs et augmente avec l'augmentation de la taille des chaînes.

Les copolymères triblocs sont des agents interfaciaux très efficaces. À cause de leur architecture, ils occupent des aires très importantes à l'interface qui augmentent avec leur poids moléculaire; de 4.6 nm^2 pour un copolymère de bas poids moléculaire et de 45 nm^2 pour un copolymère de haut poids moléculaire (Matos et al., 1994). Une fois localisés à l'interface, ils produisent une diminution importante de la taille des particules de la phase dispersée. La capacité d'émulsification augmente avec l'augmentation du

poids moléculaire; la plus grande réduction est obtenue avec le copolymère tribloc de haut poids moléculaire, S-EB-S-3, dont l'action émulsifiante conduit à un diamètre moyen en volume, $d_v = 0.3 \mu\text{m}$.

La capacité d'émulsification des copolymères triblocs est limitée par la formation des micelles. Cette tendance croît avec l'augmentation du poids moléculaire dans le système PS/EPR où la composition est de 80:20 (Cigana, 1997). L'apparition des micelles à la concentration de 20%, la concentration critique du copolymère S-EB-S-3 (haut poids moléculaire), abaissent l'action du copolymère; une diminution de 80% est obtenue dans la valeur de l'aire interfaciale. Dans le système PS/EPR dont la composition du mélange est de 90:10, l'activité interfaciale des copolymères triblocs n'est pas limitée par la formation de micelles.

Le comportement à l'impact a été étudié par les test Izod et Charpy. Le test Izod a été effectué sur les échantillons entaillés et non entaillés. Le rôle de l'entaille est de réaliser une concentration de la contrainte. La valeur de l'énergie de rupture du mélange compatibilisé avec 20% S-EB-2 est de 0.14 J/mm pour le cas des échantillons entaillés et de 0.34 J/mm dans le cas des échantillons non entaillés.

La résistance à l'impact dépend de la nature du copolymère dibloc et de la concentration utilisée. On distingue un comportement fragile pour le cas des deux copolymères de haut poids moléculaires (S-EB-1, et S-EP-1) et un comportement ductile pour le cas du copolymère de bas poids moléculaire (S-EB-2).

Pour les trois copolymères, on observe une amélioration dans le comportement à l'impact, amélioration qui suit l'augmentation de la concentration de l'agent jusqu'à la valeur de la concentration critique. Dans le cas du copolymère S-EB-2 cette amélioration continue. L'énergie d'impact varie de 9.6 J/m, dans le cas du mélange noncompatibilisé,

et atteint une valeur de 41 J/m pour le mélange qui contient 30% de copolymère. On retrouve la même variation dans le cas des échantillons non entaillés.

Le test Charpy a été effectué sur des échantillons entaillés; la profondeur de l'entaille a été variée sur la largeur de l'échantillon dans une gamme de 20% jusqu'à 80%. Cette variation permet d'analyser la rupture par un modèle mécanique qui tient compte de la dynamique de rupture (par les valeurs G_i et G_c) et de la caractéristique du matériau (par les valeurs de T_a). La résistance à la rupture est exprimée par les valeurs de G_c pour un comportement fragile et par les valeurs de G_i pour un comportement ductile. Pour les trois copolymères, les valeurs de l'énergie de rupture (G_c) augmentent avec la concentration d'agent jusqu'à la concentration critique. L'action du copolymère S-EB-2 produit un changement important sur la valeur d'initiation de la fissure (G_i). La valeur du facteur d'arrachement (T_a), qui suit la variation de l'énergie de rupture en fonction de la propagation de fissure G_c , prend une valeur de 4.6 KJ/m² pour un mélange non-compatibilisé. Elle atteint une valeur de 6.1 KJ/m² à une concentration d'agent de 20%. À cette concentration, le G_i change beaucoup et l'augmentation continue. Les valeurs plus élevées de l'énergie de l'initiation sont justifiées par la résistance du matériau à l'initiation de la fissure, et donc à la concentration critique.

L'action du copolymère sur la résistance à la rupture est manifestée par un double rôle. En dessous de concentration critique, le copolymère agit comme agent émulsifiant qui contribue à la diminution de la taille des particules conduisant à une morphologie fine et uniforme. L'effet de la morphologie se dénote par une certaine amélioration sur la résistance à la rupture. À ce point, se produit la transition fragile - ductile et la résistance continue à augmenter. À une concentration de 30%, G_i prend la valeur de 9.7 KJ/m² et l'allure de la courbe suggère une continuité dans l'augmentation.

Au dessous de la concentration critique, le rôle du copolymère est de renforcer l'interface qui sépare les deux phases, ce qui améliore la résistance du matériau.

Deux facteurs déterminent cette résistance: la valeur de la taille des particules de la phase dispersée et l'adhésion interfaciale. La qualité de l'adhésion interfaciale est reliée à l'état de l'interface.

Les deux copolymères de haut poids moléculaire S-EB-1, S-EB-2 même s'il occupent une aire importante à l'interface, ne réussissent pas à s'organiser d'une manière qui favorise l'adhésion entre les deux phases. Cette organisation est contrôlée par deux facteurs: la densité de surface des chaînes de copolymère à l'interface (Σ) et le poids moléculaire. Quand les deux paramètres ont des valeurs élevées, le mécanisme qui contrôle la rupture est le mécanisme par craquelures.

Quand la rupture a lieu, ce sont les fibrilles de copolymères qui se brisent par la scission des chaînes de copolymère aux points de jonction; l'augmentation du nombre des craquelures augmente la résistance du matériau.

La résistance que confère la présence du copolymère S-EB-2 à l'interface est expliqué par le mécanisme de craquelures multiples. À la concentration critique, l'interface est saturée avec le copolymère qui, à cause de son poids moléculaire, peut bien s'organiser à l'interface. La densité élevée de surface des chaînes facilite un enchevêtrement efficace. Ceci entraîne la formation de petites craquelures qui se multiplient lors de la rupture.

Quand les chaînes de copolymère sont trop longues, leur configuration à l'interface favorise l'augmentation de la région "brush" qui est la région la plus faible. Pendant la rupture, les craquelures augmentent en dimension; les fibrilles se brisent par le

désancrage des chaînes du copolymère dans la région "brush". Ce comportement caractérise les copolymères de haut poids moléculaire dont la présence dans le mélange n'entraîne pas la transition ductile-fragile.

Le test de traction permet de mesurer différentes propriétés qui permettent une analyse de comportement des mélanges. Tous les paramètres présentent une amélioration qui augmente avec la concentration de l'agent interfacial, ce qui est relié à la morphologie. Pour le cas du copolymère S-EB-2, le changement n'est pas très important; le mélange est toujours fragile en traction. Une augmentation plus importante se manifeste pour le mélange compatibilisé avec le S-EB-1, mais la déformation ne dépasse pas la valeur de 8%, ce qui caractérise un comportement fragile.

La présence du copolymère S-EP-1 confère un comportement amélioré en traction. Une déformation de 10% est expliquée par l'apparition de la striction. La rupture se produit par le mécanisme de déformation en cisaillement. Lors de la traction, quand la contrainte est appliquée suivant la direction d'écoulement à une vitesse réduite, l'orientation des chaînes est favorisée. La longueur des chaînes, qui augmente avec le poids moléculaire du copolymère, favorise l'enchevêtrement entre les chaînes. Plus les chaînes sont enchevêtrées, plus leur résistance en traction augmente.

Dans le comportement en traction, l'utilisation des copolymères diblocs de haut poids moléculaire améliore les propriétés. L'importance du poids moléculaire des copolymères dans l'amélioration sur l'allongement à la rupture a été prouvée par Fayt et Teyssié (1989) dans le cas du système PE/PS.

Pour conclure sur l'importance de la structure des copolymères diblocs dans l'activité interfaciale, il serait souhaitable d'étudier l'action d'émulsification d'un copolymère dibloc type S-EP de bas poids moléculaire.

La courbe de la résistance à la rupture obtenue dans le test Charpy montre une augmentation des valeurs pour des concentrations d'agent plus grandes que 30%. Une information plus complète sur l'importance de la concentration d'agent interfacial expliquant cet effet pourrait être obtenue en ajoutant de l'agent en proportions plus grandes que celles de ce travail.

REFERENCES:

- BARLOW, J.W. et PAUL, D.R., (1984) "*Mechanical Compatibilization of Immiscible Blends*". Polym. Eng. Sci., 24, 8, 525-534.
- BROWN, H.R., (1989) "*Effect of a Diblock Copolymer on the Adhesion between Incompatible Polymers*", Macromolecules, 22, 2859-2860.
- BUCKNALL, C.B., et PAGE, C.J., (1982) "*Rubber-toughening of plastics*" J. Mat. Sci. 17, 808-816.
- BUCKNALL, C.B., et HIGGINS, J.S., (1992) "*The Compatibilizing Effect of Diblock Copolymer on the Morphology of Immiscible Polymer Blends*", Polymer, 33, 20, 4419-4422.
- BUCKNALL, C.B., (1997) "*Toughened Plastics*", Applied Science Publishers Ltd., London, Chap. 6-10.
- CHAR, K., BROWN, H.R. et DELINE, V.R., (1993) "*Effect of a Diblock Copolymer on Adhesion between Immiscible Polymers. 2. PS-PMMA Copolymer between PPO and PMMA*", Macromolecules, 26, 4164-4171.
- CIGANA, P., FAVIS, B.D. et JERÔME, R., (1996) "*Diblock Copolymers as Emulsifying Agents in Polymer Blends: Influence of Molecular Weight, Architecture, and Chemical Composition*" J. Polym. Sci., Polym. Phys. 34, 1691-1700.

- CIGANA, P., FAVIS, B.D., ALBERT, C. et VU-KHANH, T., (1987) "*Morphology-Interface-Property Relationships in Polystyrene/Ethylene-Propylene Rubber Blends. 1. Influence of Triblock Copolymer Interfacial Modifiers*", Macromolecules, in press.
- CRETON, C., KRAMER, E., HUI, C.Y. et BROWN, H.R., (1992) "*Failure Mechanisms of Polymer Interfaces Reinforced with Block Copolymers*", Macromolecules, 25, 3075-3088
- CRETON, C., BROWN, H.R. et DELINE, V.R., (1994) "*Influence of Chain Entanglement on the Failure Modes in Block Copolymer Toughened Interfaces*", Macromolecules, 27, 1774-1780.
- FAVIS, B.D. et CALIFOUX, J.P., (1987) "*The Effect of Viscosity Ratio on the Morphology of Polypropylene/Polycarbonate Blends During Processing*", Polym. Eng. Sci., 27, 1591-1600.
- FAVIS, B.D. et WILLIS, J.M., (1990) "*Phase Size/Composition Dependence in Immiscible Blends: Experimental and Theoretical Considerations*" J. Polym. Sci., Polym. Phys., 28, 2259-2269.
- FAVIS, B.D. et THERRIEN, D., (1991) "*Factors Influencing Structure Formation and Phase Size in an Immiscible Polymer Blend of Polycarbonate and Polypropylene Prepared by Twin-Screw Extrusion*", Polymer, 32, 8, 1474-1481.
- FAVIS, B.D., (1991) "*Polymer Alloys and Blends: Recent Advances*", Can. J. Chem. Eng., 69, 619-625.

- FAVIS, B.D., (1994) *"Phase Size/Interface Relationships in Polymer Blends: The Emulsification Curve"*, Polym. Comm., Polymer, 35, 1552.

- FAVIS, B.D. et CALIFOUX, J.P., (1988) *"Influence of Composition on the Morphology of Polypropylene/Polycarbonate Blends"*, Polymer, 29, 1761-1767.

- FAYT, R., JERÔME, R. et TEYSSIÉ, Ph., (1982) *"Molecular Design of Multicomponent Systems. III. Comparative Behavior of Pure and Tapered Block Copolymeres in Emulsification of Blends of Low-Density Polyethylene and Polystyrene"* J. Polym. Sci., Polym. Phys., 20, 2209-2217.

- FAYT, R., HADJIANDEOU, P. et TEYSSIÉ, Ph., (1985) *"Molecular Design of Multicomponent Systems. VII. Emulsifying Effect of Poly(ethylene-*b*-styrene) Copolymer in High-Density Polyethylene/Polystyrene Blends"*, J. Polym. Sci., Polym. Chem., 23, 337-342.

- FAYT, R., JERÔME, R. et TEYSSIÉ, Ph., (1986a) *"Molecular Design of Multicomponent Polymer Systems. XII. Direct Observation of the Location of a Copolymer in Low-Density Polyethylene-Polystyrene Blends"*, J. Polym. Sci., Polym. Lett., 24, 25-28.

- FAYT, R., et TEYSSIÉ, Ph., (1986b) **"Molecular Design of Multicomponent Polymer Systems. XIII: Control of the Morphology of Polyethylene-Polystyrene Blends by Block Copolymers"**, Makromol. Chem., 187, 837-852.

- FAYT, R., JERÔME, R. et TEYSSIÉ, Ph., (1989a) *"Molecular Design of Multicomponent Polymer Systems. XIV. Control of the Mechanical Properties of Polyethylene-Polystyrene Blends by Copolymers"*, J. Polym. Sci., Polym. Phys., 27, 775-793.

- FAYT, R., et TEYSSIE, Ph., (1989b) *"Molecular Design of Multicomponent Systems. XV. Morphology and Mechanical Behavior of Blends of Low Density Polyethylene with Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS), Emulsified by a Poly(Hydrogenated Butadiene-b-Methyl Methacrylate) Copolymer"*, Polym. Eng Sci. 29, 8, 538-542.

- FAYT, R... et TEYSSIE, Ph., (1990) *"Molecular Design of Multicomponent Polymer Systems. XVIII: Emulsification of High-Impact Polystyrene Blends and Low Density Polyethylene Blends into High-Impact Alloys"*, Polym. Eng. Sci., 30, 16, 937-943.

- FLORY, P., (1953) *"Principles of Polymer Chemistry"*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., Chapitre XII, 495-539.

- GONZÁLEZ-NÚÑEZ, R., DE KEE, D. et FAVIS, B.D., (1996) *"The Influence of Coalescence on the Morphology of the Minor Phase in Melt-Drawn Polyamide-6HPDE Blends"*, Polymer, 37, 21, 4689-4693

- GRACE, H.P., (1982) *"Dispersion Phenomena in High Viscosity Immiscible Fluid Systems and Application of Static Mixers As Dispersion Devices in Such Systems"*, Chem. Eng. Commun. 14, 225-277.

- HU, W. et KOBERSTEIN J.T., (1995) *"Interfacial Tension Reduction in Polystyrene/Poly(dimethylsiloxane) Blends by the Addition of Poly(styrene-b-dimethylsiloxane)"*, Macromolecules, 28, 5209-5214.

- KRAUSE, S., (1978) dans *"Polymer Blends"*, éd. par D.R. Paul et S. Newman, Academic Press., N.Y., Vol.1, Chap.2

- LECLAIR, A. et FAVIS, B.D., (1996) *"The Role of Interfacial Contact in Immiscible Binary Polymer Blends and its Influence on Mechanical Properties"*, Polymer, 37, 4723-4728.
- LEIBLER, L., (1982) *"Theory of Phase Equilibria in Mixtures of Copolymers and Homopolymers. 2. Interfaces near the Consolute Point"*, Macromolecules, 15, 1283-1290.
- LEIBLER, L., ORLAND, H. et WHEELER, J.C., (1983) *"Theory of Critical micelle concentration for Solutions of Block Copolymers"* J. Chem. Phys., 79, 7, 3550-3557.
- LINDSEY, C.R., PAUL, D.R. et BARLOW, J.W., (1981) *"Mechanical Properties of HDPE-PS-SEBS Blends"*, J. Appl. Polym. Sci., 26, 1-8.
- LOMELLINI, P., MATOS, M. et FAVIS, B.D., (1996) *"Interfacial Modification of Polymer Blends-The Emulsification Curve: 2. Predicting the Critical Concentration of Interfacial Modifier from Geometrical Consideration"*, Polymer 37, 5689-5694.
- MATOS, M., FAVIS, B.D. et LOMELLINI, P., (1995) *"Interfacial Modification of Blends- the Emulsification Curve: 1. Influence of Molecular Weight and Chemical Composition of the Interfacial Modifier"*, Polymer, 36, 3899-3907.
- MATSUO, M., (1969) *"Fine Structures and Fracture Processes in Plastic /Rubber Two-Phase Polymer Systems. II. Observation of Crazing Behaviors Under the Electron Microscope"*, Polym. Eng. Sci., 9, 206-212.
- NOOLANDI, J. et HONG, M.K., (1982) *"Interfacial Properties of Immiscible Homopolymer Blends in the Presence of Block Copolymers"*, Macromolecules, 15, 2, 482-492.

- NOOLANDI, J. et HONG, M.K., (1983) *"Theory of Block Copolymer Micelles in Solution"*, Macromolecules, 16, 1443-1448.
- NOOLANDI, J. et HONG, M.K., (1984) *"Effect of Block Copolymers at a Demixed Homopolymer Interface"*, Macromolecules, 17, 1537-1545.
- PAUL, D.R. et NEWMAN, S., (1978) *"Polymer Blends"*, D. R. Paul and S. Newman, Eds., Academic Press, N.Y., Vol.2, Chap. 12, 35-62.
- PLATI, E. et WILLIAMS, J.G., (1975) *"The Determination of the Fracture Parameters for Polymers in Impact"*, Polym. Eng. Sci., 15, 470-477.
- SALTYKOV, S.A., (1967) *"The Determination of Size Distribution of Particles in an Opaque Material from a Measurement of the Size Distribution of their Section. Stereology"* Dans Second Int. Congr. from Stereology., New York, H. Elias.
- SIH, G.C., (1973) *"Some Basic Problems in Fracture Mechanics and New Concepts"*, Eng. Fr. Mec., 5, 365-377.
- SIH, G.C. et MACDONALD, B., (1974) *"Fracture Mechanics Applied to Engineering Problems-Strain Energy Density Fracture Criterion"*, Eng. Fr. Mec., 6, 361-386.
- SIH, G.C. et MADENCI, E., (1983) *"Crack Growth Resistance Characterised by the Strain Energy Density Function2"*, Eng. Fr. Mec., 18, 6, 1159-1171.
- TAVGAC, T., (1972) *"Drop Deformation and Breakup in Simple Shear Fields"*, Ph.D.Thesis, Departement of Chemical Eng., Univ. of Houston, Tx.

- TAYLOR, G.I., (1932) *"The Formation of Emulsions in Definable Fields of Flow"*, Proc. Roy. Soc., A138, 41.
- TOKITA, N., (1977) *"Analysis of Morphology Formation in Elastomer Blends"* Rubber Chem. Technol., 50, 292-300.
- TREMBLAY, A., TREMBLAY, S., FAVIS, B.D., SELMANI, A. et L'ESPÉRANCE, G.L., (1995) *"Locating the Modifier in a Polymer Blend by Electron Energy-Loss Spectroscopy"* Macromolecules, 28, 4771-4773.
- UTRACKI, L.A., (1990) *"Polymer Alloys and Blends, Thermodynamics and Rheology"* Hanser Publishers, 1-27.
- VAN OENE, (1972) *"Modes of Dispersion of Viscoelastic Fluids in Flow"* J. Coll. Interf. Sci., 40, 448-467.
- VILGLIS, T.A. et NOOLANDI, J., (1990) *"Theory of Homopolymer-Block Copolymer Blends. The Search for a Universal Compatibilizer"* Macromolecules, 23, 2941-2947.
- VU-KHANH, T. et CHARENTENAY, F.X., (1985) *"Mechanics and Mechanisms of Impact Fracture in Semi-Ductile Polymers"*, Polym. Eng. Sci., 25, 841-849.
- VU-KHANH, T., (1988) *"Determination of the Impact Fracture Parameters in Ductile polymers"*, Polym. 29, 1979-1984.
- VU-KHANH, T., (1997) *"The Impact Fracture of Polymers: Unanswered Questions"* Polymer in press.

- WAGNER, M. et WOLF, B.A., (1993) *"Effect of Block Copolymers on the Interfacial Tension Between Two Immiscible Homopolymer"*, Polym., 34, 1460-1464.
- WASHIYAMA, J., KRAMER, E.J., CRETON, C.F. et HUI, C.Y., (1994) *"Chain Pullout Fracture of Polymer Interfaces"*, Macromolecules, 27, 8, 2019-2024.
- WILLIS, J.M., et FAVIS, B.D., (1988) *"Processing-Morphology Relationships of Compatibilized Polyolefin/Polyamide Blends. Part I: The Effect of an Ionomer Compatibilizer on Blend Morphology"*, Polym. Eng. Sci., 28, 21, 1416-1426.
- WILLIS, J.M., FAVIS, B.D. et LUNT, J., (1990) *"Reactive Processing of Polystyrene-Co-Meleic Anhydride/Elastomer Blends: Processing-Morphology-Property Relationships"*, Polym. Eng. Sci., 30, 17, 1073-1084.
- WHITMORE, M.D. et NOOLANDI, J., (1985) *"Theory of Micelle Formation in Block Copolymer-Homopolymer Blends"*, Macromolecules, 18, 657-665.
- WU, S., (1983) *"Impact Fracture Mechanisms in Polymer Blends: Rubber-Toughened Nylon"*, J. Polym. Sci., Polym. Phys., 21, 699-716.
- WU, S., (1985) *"Phase Structure and Adhesion in Polymer Blends: A Criterion for Rubber Toughening"*, Polymer, 26, 1855-1863.
- WU, S., (1987) *"Formation of Dispersed Phase in Incompatible Polymer Blends: Interfacial and Rheological Effects"*, Polym. Eng. Sci., 27, 5, 335-343.
- WU, S., (1989) *"Polymer Interface and Adhesion"*, Marcel Dekker, New York.

ANNEXE I

Calcul de l'aire interfaciale occupée par molécule d'agent interfacial

Le calcul de l'aire interfaciale occupée par molécule d'agent interfacial A , est donné par l'équation suivante:

$$A_m = \frac{A}{n} \quad (\text{I. 1})$$

où A est l'aire interfaciale totale de la phase mineure et n est le nombre totale de molécules d'agent interfacial dans le système.

L'aire interfaciale A , peut être approximé par le produit de l'aire d'une particule de diamètre d_v et du nombre des particule de phase mineure dans le système. Ce nombre est donne par:

$$N = \frac{mN_{AVO}}{M_n} \quad (\text{I. 2})$$

où N_{AVO} est le nombre d'Avogadro ($6.02 \cdot 10^{23}$), M_n est le poids moléculaire en nombre de l'agent interfacial et m est la masse d'agent interfacial en grammes calculée à partir de la concentration critique. Dans ces conditions on obtiens:

$$A_m = \frac{\pi d_v^2 N M_n}{C_{crit} 100 \text{mlph}} \quad (\text{I. 3})$$

Le nombre totale de particules est donné par le rapport entre le nombre total de la phase mineure ($V_{ph\ m}$) divisé par le volume d'un particule de diamètre d_v ($\pi d_v^3/12$).

$$A_m = \frac{\pi d_v^2 M_n V_{ph.m.}}{C_{crit} 100ml_{ph.m.} d_v \frac{\pi d_v^3}{12}} \quad (I. 4)$$

Donc l'aire occupé par une molécule d'agent interfacial s'obtient par l'équation:

$$A_m = \frac{12 M_n m_{ph.m.}}{C_{crit} \rho_{ph.m.} d_v 100ml} \quad (I. 5)$$

où $m_{ph.m.}$ est la masse totale de la phase mineure dans le mélange de phase mineure.

ANNEXE II

Calcul du facteur de correction Φ

Le facteur de correction Φ est calculé comme fonction du rapport $\frac{a}{D}$, où a est la profondeur de l'entaille et D est la largeur de l'échantillon.

Pour une valeur donnée de $\frac{a}{D}$, on peut calculer la valeur de Φ :

$$\Phi = \frac{1}{\frac{a}{D} Y_2} \left[\begin{aligned} &\frac{2}{9} + 1.8624 \left(\frac{a}{D} \right)^2 - 3.95007 \left(\frac{a}{D} \right)^3 + 16.37768 \left(\frac{a}{D} \right)^4 \\ &- 37.22776 \left(\frac{a}{D} \right)^5 + 77.480717 \left(\frac{a}{D} \right)^6 - 126.87266 \left(\frac{a}{D} \right)^7 \\ &+ 172.53251 \left(\frac{a}{D} \right)^8 - 143.964 \left(\frac{a}{D} \right)^9 + 66.564 \left(\frac{a}{D} \right)^{10} \end{aligned} \right] \quad (\text{II.1})$$

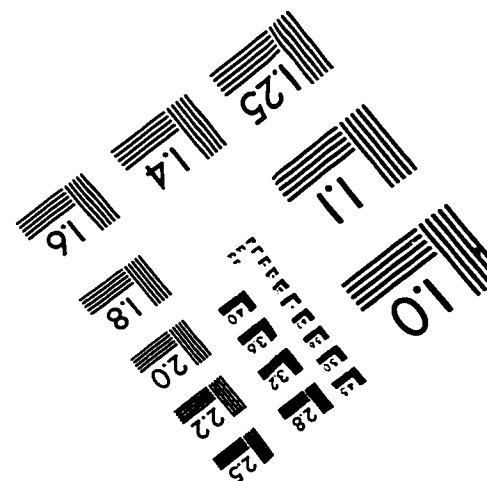
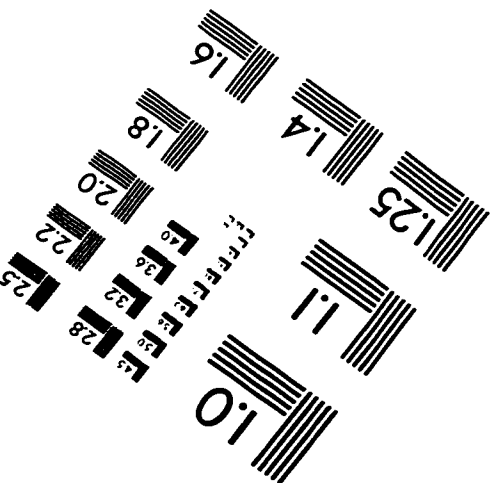
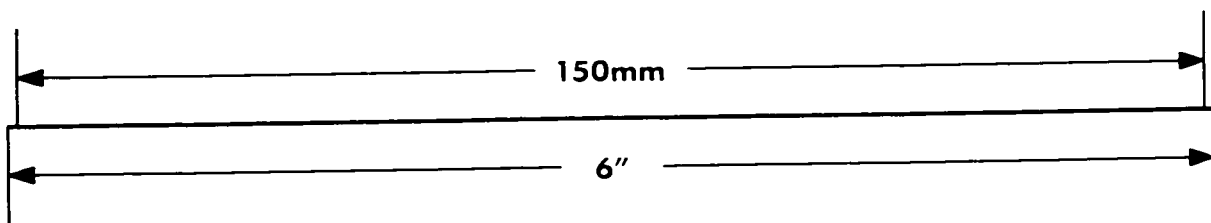
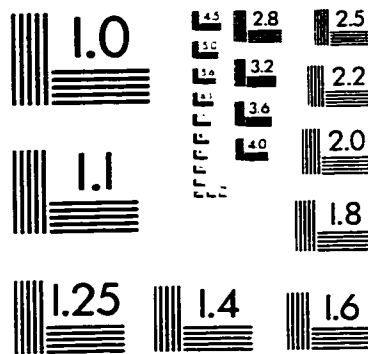
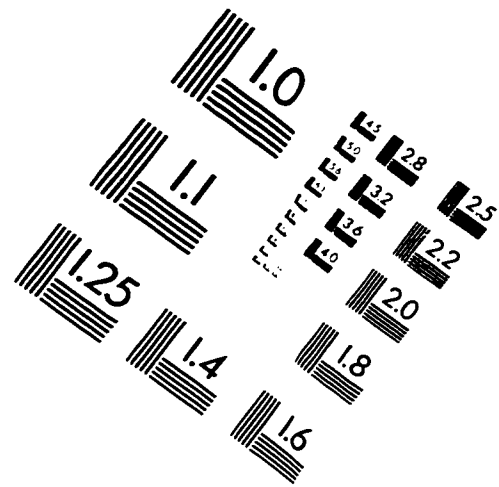
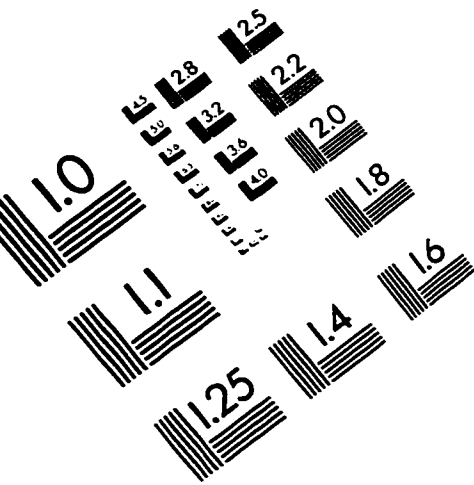
À chaque essaie correspond une certaine profondeur de l'entaille (a) et une valeur de la largeur de l'échantillon (D). Dans le Tableau I.1 et I.2 sont présenté les valeurs du Φ qui sont utilisé dans le calcul de l'énergie U .

No. Ech.	L (mm)	W=D (mm)	B(mm)	a(mm)	U(J)	A(mm ²)	U/A(KJ/m ²)	a/D	Nume. de ϕ	ϕ	BD ϕ	U(J)
1	50,26	10,05	5,93	2,12	0,2947	47,025	6,2668926	0,2109453	0,289936574	0,4517216	26,921026	0,2947
2	50,11	10,1	5,9	2,51								
3	50,05	10,05	5,92	3,5	0,2608	38,776	6,7258098	0,3482587	0,419099082	0,3190872	18,984411	0,2608
4	50,22	10,05	5,95	3,62	0,2371	38,259	6,1973156	0,360199	0,435281652	0,3113254	18,61648	0,2371
5	50,14	10,01	5,97	3,96	0,1964	36,119	5,4376566	0,3956044	0,489752819	0,2898241	17,319801	0,1964
6	50,2	10,06	5,93	4,65	0,1863	32,081	5,8071213	0,4622266	0,626356726	0,2532248	15,106326	0,1863
7	49,97	10	5,97	4,93	0,1558	30,268	5,1473673	0,493	0,710123199	0,2373822	14,17172	0,1558
8	50,08	9,98	5,9	5,12	0,1693	28,674	5,9043036	0,5130261	0,774050585	0,2273811	13,388657	0,1693
9	50,1	10,01	5,9	6,07	0,1185	23,246	5,0976512	0,6063936	1,221301535	0,1848613	10,917722	0,1185
10	50,13	9,95	5,93	6,67								
11	50,01	9,96	5,9	6,99	0,0847	17,523	4,8319352	0,7018072	2,164958699	0,1515853	8,9077563	0,0847
12	50,12	9,99	5,92	8,08	0,0796	11,307	7,0379935	0,8088088	4,684400519	0,128742	7,6139029	0,0796

Tableau II.1. Copolymère S-EB-1 - mélange PS/EPR (80/20);

Valeurs enregistrées pendant le test et les valeurs du facteur de correction - test Charpy

IMAGE EVALUATION TEST TARGET (QA-3)



APPLIED IMAGE, Inc.
1653 East Main Street
Rochester, NY 14609 USA
Phone: 716/482-0300
Fax: 716/288-5989

© 1993, Applied Image, Inc., All Rights Reserved